

Prix Goblet
1901(6)

Concours pour le prix Goblet, 1901

Sur quelques produits d'oxydation
de l'Anéthol,

et des corps analogues à chaîne
latérale propionique;

par M. J. Bougault.

Couronne

Paris 27 Mars 1902

Numéro 107
M. J. Bougault
Lyon

A Monsieur le Directeur
de l'École Supérieure de
Pharmacie de Paris.

Monsieur le Directeur,

J'ai l'honneur de
soliciter, de votre bienveillance,
l'autorisation de prendre
part au Concours pour
le prix Goblet.

Je dépose, à cet effet

au Secrétaire de l'Ecole,
un mémoire manuscrit
sur :

Quelques produits d'oxydation
de l'anthracène et des corps analogues
à chaîne latérale propargylique.

Veuillez agréer, Monsieur
le Directeur, l'assurance
de mes sentiments respectueux.

J. Bougault
pharmacie.

47. quai de la Cornuille

Paris, le 17 juin 1901

Introduction
Sur quelques produits
d'oxydation de l'Améthol et
des autres corps analogues à chaîne
latérale propinylque



Introduction



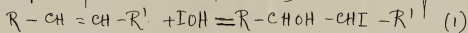
Ce travail a pour point de départ l'étude des produits de la réaction de Hübl.

On sait que cette réaction consiste dans l'absorption de l'iode, par certains composés à fonction éthylénique, en solution alcoolique et en présence de sublimé. L'iode est absorbé en proportions sensiblement égales à 2 at. I pour une molécule de composé monoéthylénique. On appelle "indice d'iode" le nombre de centigrammes du métalloïde absorbés par gramme de la substance mise en expérience, et ce nombre a une grande valeur dans l'analyse de certains produits : les corps gras, par ex. .

La méthode originale de Hübl a du reste reçu d'assez nombreuses modifications sur lesquelles je n'insisterai pas, n'ayant pas l'intention de faire ici l'histoire complète de cette réaction. Je veux seulement indiquer comment elle m'a amené au sujet qui fait l'objet du présent mémoire.

Le processus de la réaction a été étudié par plusieurs auteurs, et en particulier par M. Wijs (Zeitsch. für anorg. Chem., 1898, p. 291). Ce savant admet que l'iode et le $HgCl^2$ réagissant en solution alcoolique donnent d'abord naissance à du chlorure d'iode, qui, ensuite, est décomposé par l'eau qui contient toujours l'alcool, en HCl et IOH . Cet IOH s'additionne alors à la fonction

éthylénique pour donner des composés de la forme



et pour une partie moindre

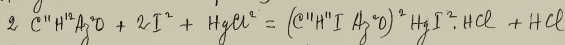
$R-CH=CI-R'$ par élimination
de H_2O au composé (1).

Lorsque parut ce travail de M. Wijs, j'avais commencé quelques recherches dans le but d'étudier également le processus de la réaction de Hübbl. Mes essais tendaient principalement à obtenir les composés résultant de l'action de I et $HgCl_2$ en solution alcoolique, sur les divers corps non saturés auxquels la réaction est applicable. M. Wijs n'ayant apporté aucune preuve expérimentale à l'appui de ses deductions théoriques, les résultats de son étude ne modifièrent pas le plan de mes recherches que je continuai dans le but de vérifier l'interprétation donnée par ce savant.

Je cherchai d'abord, dans le grand nombre de corps, qui absorbent l'iode en présence de sublimé, s'il en existait un ou plusieurs présentant une réaction plus particulièrement nette, me permettant d'en mieux saisir le processus, et devant me faciliter l'interprétation des résultats obtenus dans les autres cas moins précis.

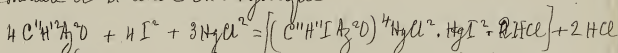
Le premier composé que je trouvai remplissant ces conditions fut l'antipyrine. Ce corps dissous dans l'alcool additionné de sublimé, absorbe l'iode instantanément et dans les proportions exactes de 2 I pour 1 mol. d'antipyrine. J'ai étudié en détail (*J. de Ph. et Ch.* 15 fév. 1898, 17 fév., et 15 fév. 1900)

le processus de cette réaction ^{sur laquelle j'ai bien une intuition de dosage de ce corps} et j'ai montré que la quantité minimum de sublimé nécessaire pour rendre possible l'absorption de 2I par molécule d'antipyrine est de $\frac{1}{2}$ mol. HgI^2 , suivant l'équation :

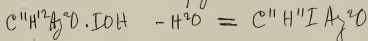


il y a formation de monoiodeantipyrine qui se combine à HCl et aux sel mercurique.

Mais pour que la réaction ait l'instantanéité nécessaire au dosage, il est nécessaire d'employer 3 HgI^2 pour 4 mol. d'antipyrine ; il se forme alors un composé complexe diiodantipyrine, de bichlorure de mercure, de biiodure de mercure et d'acide chlorhydrique.



Dans cet exemple, on ne constate pas la formation d'un composé d'addition de l'acide hypiodique. Mais il peut se faire qu'il ait lieu cependant, et que ~~par~~ l'instabilité de la combinaison ne permette pas d'en constater la présence. La monoiodeantipyrine résulterait alors de l'élimination d'une molécule d'eau de ce composé d'addition de IOH avec l'antipyrine.



Dans tous les cas, cette réaction peut servir de type à toutes celles que l'on obtient avec ~~les~~ ^{beaucoup de} phénols et les amines aromatiques : ce sont toujours des dérivés de substitution iodée qui prennent naissance.

J'ai ainsi obtenu avec le phénol, du phénol triiodé ; avec la résorine, de la résorine diiodée ; avec le thymol, du thymol moniodé ; avec l'aniline, de l'aniline triiodée.

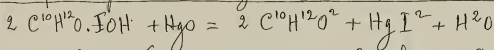
Cous ces corps étant connus je n'en suis pas arrêté à leur étude.

Après l'antépyrine, un autre corps appela mon attention par la netteté de la réaction qu'il donne avec l'iode et le sublimé : c'est l'anéthol.

Il y a également absorption rigoureuse de 2 at. d'I par molécule d'anéthol.

Mais ici on peut constater la formation du composé d'addition de l'acide hypoiodique, combinaison du reste très instable, qu'il est impossible d'obtenir à l'état de pureté mais qui donne lieu à une réaction très intéressante que est la suivante :

Mais en solut. alcool. en présence de HgO , il perd HI et donne un aldéhyde $C^{10}H^{12}O^2$, qui n'est autre chose qu'un produit d'oxydation indirecte de l'anéthol



Cette réaction intervient uniquement la chaîne latérale propargylique de l'anéthol ; aussi tous les corps qui comme lui, possèdent cette chaîne, sont susceptibles de la même réaction ; à condition toutefois que le reste de la molécule ne renferme pas quelque groupe phénol ou amine, qui, agissant sur l'iode pour son propre compte, troublerait la réaction due à la chaîne latérale propargylique.

L'intérêt de ce nouveau mode de préparation d'aldéhydes, les nombreux dérivés composés qu'on peut en dériver facilement, m'ont engagé à l'étudier plus spécialement. Il fait la base du présent travail.

Voici l'ordre adopté.

L'anethol, d'abord, de toute la série en expérience, le corps le plus facile à obtenir pur, a été choisi comme type.

La 1^{re} partie sera donc consacrée exclusivement à l'étude des réactions nouvelles présentées par ce corps, réactions qui seront décrites avec tous les détails nécessaires.

Dans une II^e partie, je ferai l'application à l'isosafool, l'isométhylengiol, l'isopiol, des réactions étudiées sur le type anethol.

D'où la division suivante :

I^{re} Partie. - oxydation de l'anethol.

Chapitre I. - Action de l'Iode sur l'anethol en présence : a) du sublimé, b) de l'oxyde jaune de mercure.

Chapitre II. - Action de l'Iode et l'oxyde jaune de mercure sur le safrol, l'estragal, le styracène etc.

Chapitre III. - Constitution de l'aldéhyde $C^{10}H^{12}O^2$ obtenu dans l'action de I et H_2O sur l'anethol.

Chapitre IV. - Sur l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique - l'acide paraméthoxyhydratropique - l'acide paraméthoxyhydratropique.

Chapitre V. - Passage de l'anethol à l'acide anethique par cinq oxydations successives.

Chapitre VI. - Sur l'acide paraméthoxyhydratropique.

II^e Partie. - oxydation de l'isosafool, de l'isométhylengiol, de l'isopiol

Chapitre I. - Oxydation de l'isosafool

Chapitre II. - Oxydation de l'isométhylengiol

Chapitre III. - Oxydation de l'isopiol.

1^{re} Partie

(6)

Oxydation de l'Anéthol.

Chapitre I.

Action de l'Iode sur l'Anéthol en présence a) du sublimé, b) de l'oxyde jaune de mercure.

Lorsqu'à une solution d'anéthol dans l'alcool à 96° (1% environ), on ajoute d'abord un excès de sublimé, puis peu à peu une solution alcoolique d'iode (1% environ), on constate que ce dernier est absorbé instantanément, jusqu'au moment où 2 at. d'iode ont été employés pour 1 mol. d'anéthol. Un léger excès colore alors la liqueur en jaune et cette coloration persiste assez longtemps pour marquer nettement le terme de la réaction.

On peut ainsi très facilement doser l'anéthol en solution alcoolique, en l'absence naturellement de tout autre corps susceptible d'absorber l'iode dans les mêmes conditions.

Voici, comme exemple, quelques chiffres obtenus

Solut. alcool contenant	0.1794 d'anéthol, trouvé	0.1791
--- " --- " --- " ---	0.1817 " " " " " "	0.1820
--- " " " " " " " "	0.4910 " " " " " "	0.4930

On prend 10 cc de la solution à titrer (probablement diluée de manière à contenir au plus 1-2% d'anéthol), on y ajoute 10 cc d'une solut. alcool. de sublimé à 6% environ, puis gte à gte la solut. alcool. d'iode (à 1% environ) jusqu'à coloration persistante.
3/4 gr. d'iode \approx 148 gr. d'anéthol.

L'isozafol, l'isométhylbenzylol, l'isozafiol, sont susceptibles du même dosage. Cette réaction paraît donc spécifique de la chaîne latérale propényle, et il est probable

(7)

qu'elle soit s'appliquer à tous les corps qui possèdent cette chaîne. Doivent en être exceptés cependant, ceux qui, en outre, ont dans leur molécule une fonction phénol ou amine libre; la présence de ces fonctions trouble en effet la réaction due à la chaîne latérale propionique.

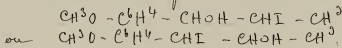
Cette réaction rappelle de tous points celle que j'ai décrite à propos de l'antipyrine (voir l'Introduction) et sur laquelle j'ai basé un procédé de dosage de ce corps (J^{al} de Ph^{ar} et de Ch^{im} 1^{er} fév. 1898, 1^{er} fév. + 1^{er} fév. 1900). Toutefois, tandis qu'avec l'antipyrine, c'est un produit de substitution iodée, l'halomonoiodantipyrine, qui prend naissance, ici les produits formés sont d'une nature tout différente, comme on va le voir.

Pour isoler le produit résultant de l'action de l'iode sur l'antithol dans ces conditions, j'ai suivi le procédé que j'ai indiqué pour obtenir la monoiodantipyrine dans la réaction que j'envisage de rappeler (loc. cit.), c'est-à-dire, précipitation de la liqueur alcoolique par une solution aqueuse de KI légèrement alcalinisée par le CO_3Na^2 . ~~pour neutraliser l'acide chlorhydrique~~ En opérant ainsi, il se dispose un composé huileux, se colorant rapidement à l'air par mise en liberté d'iode, ne cristallisant pas, ne supportant pas la distillation même dans le vide, et par suite qu'il est impossible d'obtenir pur. La décomposition se poursuit très rapidement et il se transforme au bout de 99^{es} heures en une masse résineuse noirâtre.

En se basant sur les indications de Wijs, (Zetsch. für ang. chemi, 1898, p. 291), que, comme on sait interpréter les réactions qui se passent dans la solution iodomercurique

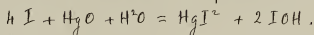
(8)

de Hiibl en supposant que I et HgI^2 donnent d'abord ICl lequel se décompose, sous l'influence de l'eau qui contient l'alcool, en HCl et IOH , on peut admettre que ce composé huileux instable est le produit d'addition de IOH avec l'anethol.



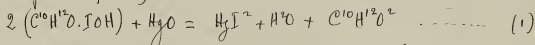
Les raisons qui paraissent confirmer cette opinion sont les suivantes :

1°. Le même corps peut être obtenu en employant HgO au lieu de $HgCl^2$; les proportions convenables sont précisément celles qui répondent à l'équation de formation de IOH

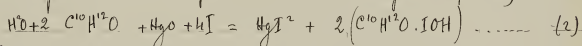


2°. Le dosage de l'iode indique une teneur de 37.50% environ; ce chiffre est ~~plus~~ en réalité, inférieur au chiffre théorique (43.49%), mais il ne saurait en être autrement puisqu'il est impossible d'avoir un produit pur et que au cours des manipulations, il y a nécessairement perte d'iode.

3°. Enfin, l'excès de HgO ajouté à la solution alcoolique de ce corps, lui enlève HI en donnant HgI^2 et un corps de formule $C^{10}H^{12}O^2$, c.-à-d. de l'anethol ayant fixé un at. d' O . Ceci s'explique facilement dans l'hypothèse de la formation d'un composé d'addition de IOH , par l'équation



Le composé $C^{10}H^{12}O \cdot IOH$ prenant naissance d'après l'équation :



Il est facile de vérifier que ces deux équations s'accordent avec les phénomènes observés. Si, par ex., on dissout suivant l'équation (2) 14 g. 8 d'anethol (1 mol.), dans 60 cc. d'alcool à 95°, qu'on y ajoute 10 g. 8 de HgO ($\frac{1}{2}$ mol.), puis, peu à peu en agitant 2 g. 40 d'iode (2 atomes)

(9)

adonné est absorbé totalement, la liqueur reste incolore et tout HgO est converti en HgI^2 sous la plus grande partie reste insoluble.

Si alors, après refroidissement, on sépare le liquide du précipité de HgI^2 , et si on y ajoute suivant l'équation (1) 10g.8 de HgO ($\frac{1}{2}$ mol.), cet oxyde est totalement converti en HgI^2 ~~soit~~, la quantité ^{de HgI^2} qu'on peut recueillir par filtration est ici très voisine de la théorie, le liquide étant saturé de HgI^2 dans la 1^{re} partie de l'opération.

Les équations (1) et (2) expriment donc très vraisemblablement le processus de la réaction.

Le produit $C^{10}H^{12}O^2$, résultat final de l'action de I et HgO en excès sur l'anéthol, a toutes les propriétés d'un aldéhyde :

1. Il se combine au bisulfite de soude en donnant un composé stable, qu'on peut recristalliser dans l'eau et qui est susceptible de régénérer le composé primitif par l'action des alcalis et des acides.

2. Il recolor le bisulfite de rosaniline.

3. Il réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal.

4. Il réagit sur la liqueur d'essai à l'iodine et à l'acétone.

5. Enfin il donne par oxydation un acide correspondant,

$C^{10}H^{12}O^3$, contenant un O de plus.

Les corps, obtenus avec l'isosafool, l'isométhylgeraniol, l'isocapril ~~dans~~ les mêmes conditions, possèdent également les propriétés générales énoncées ci-dessus : ils sont aussi des aldéhydes.

L'action de I et HgO sur les composés à chaîne propéylique constitue donc un procédé général de préparation d'aldéhydes

contenant 1 at. d'O de plus que le ^{composé primitif} corps qui a servi de point de départ. Les aldéhydes, qu'on obtient ainsi, étaient pour la plupart inconnus, ainsi que les acides correspondants qu'on peut en dériver avec la plus grande facilité.

Le nombre de ~~des~~ corps nouveaux que cette réaction permet d'obtenir facilement est donc assez considérable, d'autant que les composés à chaîne propéylique peuvent se préparer aisément, sans économiquement, par la méthode de Perkin.

Etant donné un noyau benzénique renfermant un groupement aldéhyde $R-CHO$, par ex., on peut avec la réaction de Perkin obtenir le corps $R-CH=CH-CH^3$, en passant par l'acide $R-CH=C(\overset{CO^2H}{CH^3})$. En appliquant alors l'action de I et HgO , on transforme la chaîne latérale $-C^3H^5$ en $-C^3H^5O$ qui doit s'écrire en formule développée $R-CH-\overset{CHO}{CH^3}$ (cette formule sera discutée plus loin).

Il faut remarquer très important, ^{à propos de} que l'action de I et HgO ne se réalise suivant le processus indiqué et ne conduit à l'aldéhyde $R-CH-\overset{CHO}{CH^3}$, que si le noyau R , ou d'une façon générale la molécule ne contient pas d'autre fonction, telles que amine, ou phénol, susceptible d'agir sur l' I et HgO et de troubler par suite la réaction principale. Comme exemple, l'isométhylbenzène $\overset{CH^3}{CH^3O}, C^6H^5-CH=CH-CH^3$ donne l'aldéhyde $\overset{CH^3}{CH^3O}, C^6H^5-CH-\overset{CHO}{CH^3}$, tandis que l'isocinnéol $\overset{OH}{CH^3O}, C^6H^5-CH=CH-CH^3$, qui contient une fonction phénol libre, ne donne pas d'aldéhyde $\overset{CH^3}{CH^3O}, C^6H^5-CH-\overset{CHO}{CH^3}$.

Chapitre II

Action de H_2O et I sur les composés à
chaîne latérale allylique : estragol, saffrol etc.

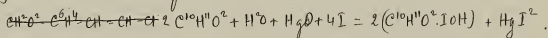
Après avoir étudié l'action de I et Hg sur les composés à chaîne propargolique, il était intéressant de ^{l'étudier} ~~étudier~~ au même point de vue, les composés à chaîne allylique.

Or, que cette étude soit encore très incomplète, j'ai tenu cependant à présenter les résultats obtenus, à cause de la différence nette qu'ils présentent avec ceux fournis par l'autre série.

Les composés allyliques : estragol, safrol etc. absorbent le brome en présence de sublimé, ou d'oxyde jaune de mercure, comme les dérivés propargyliques, mais l'absorption n'est pas instantanée, surtout avec $HgCl^2$; elle se fait ^{d'abord} rapidement pour la plus grande partie du brome, mais les dernières portions ne réagissent que lentement; le terme de la réaction est alors indéfini et ne permet pas le dosage, comme avec l'acétophénone.

Quand on emploie HgO , les choses se passent tout d'abord comme avec l'acétol. So, par ex., on mélange 2 mol. saprol avec 1 mol. HgO et 4 at. d'I, en milieu alcoolique, on constate que l'iod. s'abaisse assez rapidement et HgO est converti en HgI^2 . Mais en ajoutant une nouvelle quantité de HgO , ce dernier reste inaltéré.

D'après cela, on peut supposer que la 1^{re} phase de la réaction est la même que dans le cas de l'anisthol



L'analogie s'arrête là : un excès de H₂O ne détruit pas le composé d'addition du sac hypodermique avec le tafol, et il n'y a pas formation

d'aldéhyde.

Pour obtenir le composé d'addition de IOH, on précipite la solution alcoolique par beau additionnée de KI et alcalinisée par CO_3Na^2 ; on obtient un liquide huileux qui se colore peu à peu en jaune brun, par mise en liberté d'iode. Quoique moins altérable que le composé correspondant de l'acétal, il ne peut cependant pas être distillé et il ne cristallise pas, d'où la même impossibilité de l'obtenir pur.

Le dosage de l'iode donne, pour ces raisons, un chiffre inférieur au chiffre théorique

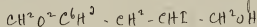
I	%	Théor.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{IOH}$
		36.00	41.50

Je viens de voir qu'une première différence entre ces composés et les composés correspondants des carbures propyloxyliques est fournie par l'action de H_2O . L'action de l'azotate d'argent les différencie également: avec les dérivés d'addition de IOH avec les carbures propyloxyliques il y a formation d'iodure d'argent et d'un aldéhyde; avec les dérivés des carbures allyliques il y a également formation d'iodure d'argent, qui se produit du reste beaucoup plus lentement, mais et on n'obtient pas d'aldéhyde.

On moment où je m'occupe de ces recherches, M. Chanoz et Paix Lévillat (Comptes Rendus, t. CXXX, mai 1900) ont publié deux faits intéressants sur la décomposition de deux iodohydrins ~~de glycol~~ présentant une grande analogie de composition avec celles qui constituent les produits d'addition de IOH avec les dérivés allyliques: sulfol, etc. Ce deux iodohydrins sont la monoiodehydrin du glycol éthylique $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHI}$, et la diiodehydrin de la glycérine $\text{CHI}-\text{CHI}-\text{CH}_2\text{OH}$. En traitant, par des procédés divers, les éléments de HI à ces deux corps, ils ont obtenu, au lieu de l'alcool vinylique correspondant, la forme tautomérique aldéhyde.

dans le 1^{er} cas, l'aldéhyde éthylique $\text{CH}_3\text{-CHO}$ et dans le 2^{es} cas, l'aldéhyde propionique iodée $\text{CH}_3\text{I} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$.

Je pouvais donc m'attendre, par analogie, à obtenir avec le dérivé d'addition de IOH et du safrol



l'aldéhyde $\text{CH}_2\text{O}^2\text{C}^6\text{H}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CHO}$.

On a vu qu'il n'en est rien.

Le résultat m'a étonné plus surpris, que le styrène $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$ qui comme le safrol, possède le group. éthylique terminal -CH=CH_2 se comporte différemment, et donne un aldéhyde lorsqu'on enlève HI à son dérivé d'addition avec IOH .

Voici le résumé des expériences qui conduisent à ce résultat.

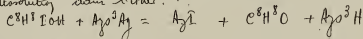
7g. styrène sont dissous dans 36^{cc} d'alcool à 91°, on ajoute 7^{cc} d' H_2O , puis de l'iode peu à peu et en agitant, jusqu'à léger excès. On agit ensuite par 150^{cc} d'eau additionnée de 10g. de KI et on traite de bisulfite d'abord (destiné à enlever l'excès d'iode).

Il se précipite une huile incolore, très réfringente contenant une forte proportion d'iode combiné.

Le composé présente les propriétés générales des dérivés d'addition de IOH avec le safrol et. Il est très instable et impossible à obtenir tout à fait pur.

Dosage d'iode	I %	Nom	Alcal. pur $\text{C}_6\text{H}_5\text{IOH}$
		46.31	81.21

Le corps est alors dissous dans 6^{cc} fois son vol. d'éther, et agité avec une solution concentrée d'azotate d'argent en excès - la réaction se fait rapidement à froid : il se fait un volumineux précipité de AgI et l'aldéhyde qui prend naissance n'est pas en dissolution dans l'éther.



Cet aldéhyde phénolique, analysé par l'oxyde d'argent en milieu alcoolique a donné l'aldéhyde phénolique qui a les caractères par son point de fusion et l'analyse du sel de baryum.

Si les produits d'addition de IOH avec les composés propéniques se différencient nettement des dérivés correspondants allyliques, par les réactions que je viens de citer, il en est un autre qui leur est commun et qui peut dans certains cas présenter de l'intérêt. Cette réaction consiste dans le retour au carbone

primitive. Elle se fait en traitant le composé d'addition
de IOH, par le zinc et l'acide acétique.

Voici un exemple :

On prend 30 g. du produit d'addition de IOH avec le safrol, on
y ajoute 17 g. linéaire de zinc, 60 g. ac. acétique et 60 g. d'eau. On chauffe
à l'ébullition, on refroidit à reflux jusqu'à dissolution complète de zinc.
On précipite par l'eau (200 cc), puis on sépare à l'éther belligéne qui se
sépare. L'éther est lavé avec une solution de carbonate de soude et
séparé. Le résidu, séché sur du sulfate de soude, distille en entier, au
point d'ébullition du safrol, 232°.

La même opération, faite avec les dérivés d'addition de IOH
avec l'anisol, le styracole et le styrène, m'a donné des
résultats analogues.

Ce mode de décomposition, des dérivés d'addition de IOH
avec les carbures éthyléniques, exactement inverse de leur
mode de formation, paraît donc tout aussi général.

Conclusions. - En résumé :

1. - Les composés allyliques ^(sauf le styracole), et omis des composés propényles
(anisol, isosafrol etc), donnent comme dérivés d'addition
avec IOH, lorsqu'on les soumet à l'action de I et H₂O

Ces dérivés d'addition sont également peu stables.

Ils se différencient des dérivés obtenus avec les composés propé-
nyliques : a) par l'action de H₂O qui ne les altère pas.

b) par l'action de l'azotate d'argent qui les décompose
sans donner d'aldéhyde.

Cette dernière réaction les différencie du composé d'addition
de IOH avec le styrène, alors que l'analogie de constitution
du safrol ^{prop etc} et du styrène pouvait faire prévoir une réaction identique.

2. - Une réaction commune à tous ces dérivés d'addition de IOH
soit avec les ~~composés~~ allyliques, soit avec les comp. propényles, soit
avec le styrène, est celle qu'ils donnent ^{avec} le zinc et l'acide acétique
à l'ébullition : il y a retour au carbone primitif.

Chapitre III

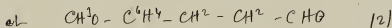
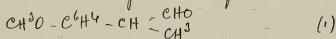
(15)

Constitution de l'aldéhyde formé par l'action de I_2 et HgO sur l'anéthol.

Nous avons vu précédemment qu'en faisant agir I_2 et HgO en présence de l'anéthol, on obtient un aldéhyde. Les résultats d'analyse de cet aldéhyde, qui seront donnés au chapitre suivant lui assignent la formule brute $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^2$.

D'autre part, ^{et aldéhyde par} une oxydation suffisamment avancée (voir chapit. IV^{et}V) donne l'acide anisique $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. On est ainsi conduit à écrire la formule $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}_4 \cdot \text{C}^2\text{H}_4 \cdot \text{COH}$.

Or cette formule ne comporte que deux schémas différents:



Il s'agit donc de déterminer laquelle de ces deux formules convient à l'aldéhyde en question dont il s'agit.

Si l'on considère que les deux acides correspondants aux deux formules (1) et (2) sont ^{connus comme} connus, l'un l'acide méthylphlorétique $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, l'autre l'acide méthylhydroperacétaniquique $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, on peut penser que la question sera facilement résolue en transformant l'aldéhyde en acide correspondant. On devra, en effet, obtenir l'un ou l'autre de ces deux acides.

Cette oxydation de l'aldéhyde se fait très aisément au moyen de l'oxyde d'argent en milieu alcalin (voir chapitre suivant); mais l'acide que l'on obtient n'est ni différent des deux acides que nous venons de citer. En effet, il fond à 57° , tandis que ^{le point de} l'acide méthylphlorétique fond ^{est} à 103° et l'acide méthylhydroperacétaniquique, à 101° .

Voilà donc 3 acides différents pour deux formules seulement prévues par la théorie : il y a là un cas curieux à ~~expliquer~~ ^{étudier}.

J'ai eu quelque temps avant de trouver l'explication de cette anomalie, car les faits sur lesquels s'appuyaient les formules acceptées paraissaient de prime abord bien établis.

D'un part, la synthèse de l'acide hydroparacoumarique a été faite par Stöhr (Liebig's Annalen t. 225, p. 59) au moyen de l'acide cinnamique.

D'autre part, celle de l'acide phlorétigue a été faite par Grunier (Liebig's Annalen t. 227, p. 262) d'une façon analogue en partant de l'acide atropique : les deux formules de l'acide phlorétigue et de l'acide hydroparacoumarique paraissent donc hors de critique.

L'étude comparative des faits se rattachant à l'histoire de ces deux acides me mit sur la voie de l'explication cherchée.

Voici ce que je trouvais relativement aux points de fusion de ces deux acides et de leurs dérivés connus :

Acide phlorétigue		Acide hydroparacoumarique
L'acide lui-même	128° (Hlasiwetz)	121° (Hlasiwetz), 129° (Stöhr)
Ses éthers méthyliques	103° (Körner et Cobletta)	101° (Pekel)
Ses éthers diméthyliques	38° (Körner et Cobletta)	38° (Ligal)

De plus, la même analogie se remarque ~~entre~~ ^{pour} la solubilité, l'action des réactifs, la quantité d'eau de cristallisation des sels. Tous ces faits réunis ne faisaient prévoir l'identité de ces deux acides.

Toutefois avant de conclure d'une façon définitive, je résolus de reprendre leur étude.

J'ai donc préparé moi-même ces deux acides en partant de sources certaines ; puis j'ai fait un certain nombre de leurs

17

dérivés en opérant d'une façon identique à partir de chacun
d'eux; enfin, j'ai comparé ces acides et leurs dérivés respectifs.

De cette comparaison ressort, comme on le verra, l'identité
manifeste de ces deux acides.

Identité de l'acide Phlorétique et de l'acide Hydoparacoumarique.

Acide Phlorétique. — La phloridzine est le point
de départ obligatoire pour la préparation de cet acide. La méthode
suivie est celle de Hlasiwetz (Jahres. u. d. Fortsch. d. Chem. p. 700) avec
quelques modifications de détail.

{ Phloridzine	40 g.
{ Eau	300

On fait dissoudre la chaleur du B.M., puis on ajoute 40 g. d'acide
sulfurique au $\frac{1}{2}$, et on continue à maintenir au B.M. bouillant pendant
 $\frac{1}{2}$ h. La phloridzine très peu soluble se sépare en un précipité volumineux.

On laisse reposer, on verse la trempe et on lave à l'eau fraîche.

Le résidu en phlorétine est théorique.

On dissout ensuite cette phlorétine par l'hydrate de baryte en solution
concentrée.

{ Phlorétine	10
{ Hydrate de baryte crist.	24
{ Eau	40

On chauffe ce mélange en tube scellé pendant 4 h. à 110-120°. Le contenu
du tube, aidé par HCl est agité avec l'éther qui extrait à la fois l'acide
phlorétique et la phloroglucine.

On fait bouillir le mélange de ces deux substances avec un excès
de carbonate de chaux et un peu d'eau. Après filtration et évaporation, on
agite avec l'éther qui extrait la phloroglucine.

La solution aqueuse filtrée, contient le phlorisate de chaux; on
concentre, on acidule par HCl et on laisse cristalliser.

Les cristaux recueillis sont colorés. On les fait recristalliser à plusieurs
reprises, dans HCl fois leurs poids d'eau bouillante avec décoloration au noir
animal.

L'acide ainsi obtenu fond à 128°: c'est le point de fusion indiqué
par Hlasiwetz.

Acide Hydoparacoumarique. — J'ai préparé cet acide
par hydrogénation de l'acide paracoumarique; ce dernier étant retiré
de l'alcoûl du Cap par un procédé indiqué par Hlasiwetz (Liebig's
Annalen, t. CXXXV, p. 31).

Alc. de Ca, 500g
 Ess. de soude 100g
 Eau dist. 1 ltr.

On dissout, et au point d'ébullition pendant 1/2 heure, on laisse refroidir et on filtre.

Après avoir acidulé par SO_4H^2 au 1/2, on agite avec du bithor, on décante et on évapore, on a ainsi l'acide paracoumarique impur.

En opérant ainsi, on a une séparation de bithor et tir imparfaite; il se produit en effet une sorte d'émulsion due à la présence d'une substance amorphe très légère précipitée par SO_4H^2 au même temps que l'acide paracoumarique.

Il est plus commode, quoiqu'un peu long, de filtrer le liquide acidulé par l'acide sulfureux.

On évapore alors séparément par bithor le liquide filtré et le précipité resté sur le filtre et on sèche.

Les liquides évaporés réunis sont évaporés à sec. Le résidu est l'acide paracoumarique fortement coloré en jaune brun.

On fait recristalliser ce produit brut dans l'eau bouillante avec coloration au noir animal.

Le produit ainsi obtenu fond à 206°
 1 Kg. d'alc. nous fournit grâce que 6 à 10 g. d'acide pur.

Cet acide est alors hydrogéné par l'amalgame de sodium et converti en acide hydroparacoumarique.

Acide paracoumarique 2g
 Amalgame de sodium à 3% 20g
 Eau dist. 50g

On met le tout dans une fiole d'Erlenmeyer au B.M. pendant 1 h.; puis on porte ensuite à une douce ébullition pendant environ 6 min.

Après refroidissement et acidulation par SO_4H^2 , on agite avec du bithor et plusieurs reprises.

Le bithor évaporé abandonne un liquide sirupeux qui cristallise rapidement. On obtient de premiers coup l'acide pur.

Il fond à 128°

Avec ces deux acides, j'ai préparé alors une série de dérivés en opérant exactement de la même façon et parties de chacun d'eux.

1^{er} Acide Dibromé $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2-\text{CH}^4-\text{CO}^2\text{H}$, - On dissout 1g. d'acide dans 50cc. d'eau, puis on ajoute à cette solution, avec précaution, peu à peu, une dissolution de brome dans le bromure de potassium, jusqu'à ce qu'il y ait, indiquée par une coloration jaune persistante.

Il se forme un précipité d'abord blanchâtre qui cristallise bientôt.

Des cristaux blancs, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, le bithor, le chloroforme et l'acide acétique.

Il a été vérifié par un dosage de Br que nous voyons bien affaire à un composé dibromé. Le dosage a été fait avec le sérum de l'acide hydroparacoumarique.

Br % 49.11 Calculé pour $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2-\text{CH}^4-\text{CO}^2\text{H}$ 49.58

(19)

Ce corps fond à 109° .

Ce dérivé bibromé avait été préparé par Stöhr (Liebig's Annalen, 628, p. 61) avec l'acide hydroparacoumarique; il avait trouvé comme point de fusion $107-109^{\circ}$.

Le dérivé correspondant de l'acide phlorétique n'avait ^{encore} été préparé, mais le pt. de fusion n'apareille indiqué.

J'ai trouvé le même point de fusion (109°) pour les ~~premières~~ dérivés bibromés des deux acides.

2^e Acide biiodé $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{I}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. — On dissout 0,50 d'acide dans 1/2 l. d'eau, on ajoute 2 c. de lessive de soude, puis, en excès notable, une solution d'iode dans KI.

On laisse en contact pendant 1/4 d'heure, et on jette par une solution concentrée de bisulfite de soude. Le précipité d'abord visqueux, adhère à l'agitateur et aux parois du vase, cristallise ensuite rapidement.

On le purifie par dissolution dans la quantité juste suffisante de carbonate de soude et précipitation par la solution de bisulfite de soude (30 gr. de SO_2 environ pour 100 cc.).

Il cristallise en aiguilles blanches, très légèrement jaunâtres, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Il fond à 162° , qu'il provienne de l'un ou l'autre acide.

J'ai donc l'iode (par calcination avec le charp. visé) dans le dérivé de l'acide hydroparacoumarique et dans celui de l'acide phlorétique. Les analyses sont concordantes. Voici un résultat avec l'acide hydroparacoumarique diiodé.

I %	trouvé	calculé pour $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{I}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
	60.63	60.76

Ce corps n'avait pas été signalé jusqu'ici.

3^e Acide mononitré $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2) \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. — On fait un mélange de 0,75 acide azotique ($\text{D} = 1,39$) avec 1 l. d'eau et on y ajoute par petites quantités 1 l. d'acide en continuant tout échauffement, le mélange est d'opale dans la glace fondante.

On précipite par l'eau. On obtient ainsi des aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool, un peu solubles dans l'eau bouillante, fondant à 90° .

Ce corps avait été préparé par Stöhr (Liebig's Annalen, 122, p. 92) avec l'acide hydroparacoumarique; il avait trouvé comme point de fusion 90° .

J'ai préparé avec les deux acides en question et ai trouvé le même résultat dans les deux cas.

4° Éther méthylrique $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$. — Dans 10 cc d'alcool méthylrique on dissout 0,50 d'acide, 1 g. de soude caustique et 2 g. d'iodure de méthyle. La réaction se fait d'ici à froid, on la termine en chauffant au B.M. au réfrigérant à reflux pendant $\frac{1}{2}$ heure, on ajoute alors 10 cc. d'eau, on chauffe l'alcool méthylrique par évaporation et on agitule par HCl. L'éther méthylrique se précipite en lamelles incolores ou qui deviennent blanches après une cristallisation dans l'eau bouillante. Il est très peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et l'éther.

Les sels alcalins et alcalino-terreux sont très solubles dans l'eau.

L'éther méthylrique de l'acide hydroparacoumarique a été préparé par Perkins (Jah. a. d. Fort. d. chim. p. 792 ^{anné 1877}) qui a donné comme point de fusion 101° . L'éther méthylrique de l'acide phloréique a été préparé par Kömer et Corbetta (Berichte, VII p. 1732) qui ont trouvé 103° comme pt. de fusion.

J'ai trouvé 101° pour les dérivés méthylriques des deux acides.

5° Éther éthylique $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}$. — Dans 10 cc. d'alcool éthylique, on dissout 0,50 d'acide, 1 g. de soude caustique et 2 g. de bromure d'éthyle, et on chauffe au bain-marie à $110-120^\circ$ pendant 2 h. On ajoute alors au contenu du tube 10 cc. d'eau, on chauffe l'alcool par évaporation au B.M., puis on précipite la solution aqueuse par HCl.

L'acide se précipite un peu coloré en jaune brun. On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante et décoloration au noir animal.

Lamelles incolores, très peu solubles dans l'eau froide; très solubles dans l'alcool et l'éther.

Les sels alcalins et alcalino-terreux sont très solubles dans l'eau.

L'acide éthyldihydroparacoumarique n'avait pas été préparé. L'acide éthyldiphloéique a été obtenu par Kömer et Corbetta (Berichte, VII, p. 1732) qui ^{ont} trouvé comme point de fusion 106° .

J'ai trouvé 104° avec les dérivés éthyliques des deux acides.

6°. Ether diméthylque $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}^6\text{H}_4 \cdot \text{C}^2\text{H}_4 \cdot \text{CO}^2\text{CH}_3$ — Dans 10° d'alcool méthylque, on dissout 1 g. d'acide, 0,50 g. de soude, 4 g. d'iodure de méthyle. On chauffe au bain-marie à 110° pendant 2 heures.

On ajoute alors au contenu du tube un excès d'eau qui précipite un huile léger blanc en jaune brun et qu'on soumet à l'éther. Après évaporation on dissout le produit au bain-marie et cristallise.

On le fait recristalliser dans l'eau bouillante.

Laquelle, brillante, fondant à 38°.

Séparée par la soude étendue, il donne l'ether méthylque fondant à 101°, sous le microscope à 100°.

Cet ether diméthylque ~~avait~~ été préparé par Liget (Berichte, t. XX, p. 233) avec l'acide hydroparacoumarique et par Körner et Corbetta (Berichte VII, 1732) avec l'acide phlorétique. Le point de fusion donné pour ces deux dérivés ~~est~~^{est} le même (38°) et identique à celui que j'ai trouvé.

Comme on le voit, les deux acides phlorétiques et hydroparacoumarique ont toujours donné des résultats semblables dans la préparation de ces six dérivés.

Le tableau ci-dessous met bien en évidence l'identité des deux acides : la première colonne comprend les points de fusion donnés par les divers auteurs, la deuxième, ceux que j'ai trouvés pour les composés que j'ai préparés moi-même.

	Acide hydroparacoumarique		Acide Phlorétique	
Acide	fond à	127° (Hlavinets), 129° (Stöhr) — 128°	128° (Hlavinets) — 128°	
Acide tétramé	—	107-108° (Stöhr) — 108°	— — — 109°	
Acide bisomé	—	— — — 162°	— — — 162°	
Acide mé	—	90° (Stöhr) — 90°	— — — 90°	
Ether méthylque	—	101° (Purkin) — 101°	103° (Körner et Corbetta) — 101°	
Ether diméthylque	—	— — — 104°	106° (Körner et Corbetta) — 104°	
Ether diméthylque	—	38° (Liget) — 38°	38° (Körner et Corbetta) — 38°	

L'identité manifeste de l'acide phlorétique et de l'acide hydroparacoumarique fait disparaître l'anomalie que j'avais signalée de 3 acides différents pour 2 formules, seulement prévues par la théorie.

Comme conséquence de cette identité, il résultait qu'une erreur s'était glissée dans les recherches qui avaient servi à

établir les formules de ces deux acides, en l'aide de la synthèse de l'ac. hydroparacoumarique à l'aide de l'ac. cinnamique par Höhr, ou dans celle de l'ac. phlobétyque à l'aide de l'acide atropique, par Brinies. On ne pouvait en effet admettre que le même acide fût obtenu, par un processus identique, en partant de deux corps différents.

En examinant le travail de M. Höhr, je remarquai que l'acide hydroparacoumarique qu'il avait obtenu synthétiquement avait été comparé au point de vue de ses propriétés et de celles de plusieurs de ses dérivés avec celles de l'acide hydroparacoumarique obtenu par des méthodes différentes : l'identification était donc justifiée.

M. Brinies a ^{pu} moins de soins dans l'identification de son acide synthétique avec l'acide phlobétyque de la phlobétyne. Il s'est contenté d'en prendre le point de fusion et de constater qu'il s'accordait avec celui de l'acide dont il avait en vue de faire la synthèse.

L'insuffisance des preuves fournies par Brinies à l'appui de ses conclusions m'a fait penser que je trouverais la explication cherchée. J'ai donc repris son travail en lui ajoutant les indications : partant de l'acide atropique, j'ai préparé successivement les corps suivants : acide hydratropique, acide paramidohydratropique, acide paraamidohydratropique et acide paraoxyhydratropique.

Voici la marche suivie :

Acide hydratropique. $C^6H^5 \cdot CH \cdot \begin{smallmatrix} CO^2H \\ CH^3 \end{smallmatrix}$. - On met dans un ballon :

{ Acide atropique	-----	10gr
{ Eau dist.	-----	100,
{ Anhydride de sodium	à 4%	200gr

On chauffe au B.M. bouillant pendant 8 h. environ. Au bout de ce temps, le dégagement gazeux s'étant arrêté, on porte à une douce ébullition pendant

H₂SO₄ on faisait reflux beau vapour. On égoutte le mélange. Pas d'acidité
à l'acide chlorhydrique, l'acide hydrochlorique se sépare sous un liquide trouble
que l'on met à l'éther. La solution éthérée est décolorée sur le chlorure de calcium.
L'éther, évaporé à l'air libre, abandonne un liquide sirupeux qui est l'acide
hydrochlorique.

Acide paramitohydrochlorique. $\text{Ar}^2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$ - L'acide hydrochlorique
est additionné d'un 1/2 d'acide oxigène faissant, jusqu'à ce que la coloration rouge
brun qui se forme au contact de l'acide oxigène cesse de se produire. On repose
sous un contact d'eau pendant toute la nuit de l'opération, le mélange est ensuite
abandonné à l'air, même pendant 24 heures.

L'addition de 30 vol. d'eau produit alors la précipitation d'un mélange
d'acides ortho et paramitohydrochlorique (l'ac. paramitohydrochlorique) sous forme d'une
masse grasseuse que l'on sépare par décantation des deux autres acides.

On dilue le mélange des deux acides ortho et para dans un peu d'eau, et
on ajoute de l'eau de baryte concentrée jusqu'à neutralisation de la phénaline. Bouteille
se dissout. On évapore à siccité au B.M., puis on reprend le résidu sirupeux par
l'eau. L'eau, le sel de baryum de l'acide paramitohydrochlorique cristallise.

On ajoute un excès d'alcool absolu qui dissout le sel de l'acide ortho.

Le sel de baryum de l'acide para, débarrassé du précédent, est ensuite
dissous dans l'eau et additionné d'acide chlorhydrique en excès : l'acide paramitohydrochlorique
se précipite cristallisé.

J'ai obtenu environ 2 g. de l'acide paramitohydrochlorique pur.

Acide para-amidohydrochlorique $\text{Ar}^2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$ - On dilue
l'acide paramitohydrochlorique dans 20 vol. de HCl (D=1.18) et on ajoute un excès de zinc en grains
petites quantités. Il se produit une vive réaction. L'acide paramitohydrochlorique
se dissout peu à peu.

On évapore ensuite au B.M. Pourvu de HCl, et on obtient un mélange pâteux
de chlorure de zinc et de chlorhydrate de l'acide amide.

J'en ai pas isolé l'acide para-amidohydrochlorique.

Acide paraoxyhydrochlorique $\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$ - Le mélange pâteux
obtenu est dissous dans 60 vol. d'eau et additionné de 1/2 d'acide
oxigène. On laisse en contact pendant 12 h. à froid. Il se produit un dégagement
régulier de gaz, au même temps, la liqueur d'alcool incolore, devient trouble et
il se sépare une matière résineuse, visqueuse.

On chauffe ensuite à une douce température (60° à 70°) jusqu'à cessation
de dégagement gazeux. On filtre et on évapore à l'éther.

Par évaporation spontanée, l'éther abandonne l'ac. paraoxyhydrochlorique
cristallisé, mais souillé d'impuretés très colorées.

On reprend par l'eau, on décante au noir animal et on finit par
plusieurs cristallisations.

J'ai obtenu finalement 0.20 d'acide paraoxyhydrochlorique très pur.
Il fond à 130°.

Grünig avait trouvé 126°, point de fusion très voisin de
celui de l'acide phlorétique (128°). Néanmoins les deux acides ne
sont pas identiques, comme l'avait cru Grünig; il n'y a là qu'une
simple coïncidence. On se rend compte très facilement en
préparant, comme j'ai fait, le dérivé méthylique de cet acide.

Acide paraméthoxyhydratropique $\text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$. - Les 0.20 d'acide paraméthoxyhydratropique, dissous dans 100. d'alcool ⁽¹⁴⁾ méthylique, sont additionnés de 0.20 de soude et d'un excès d'acétone de méthyle. On chauffe au réfrigérant à reflux, pendant 1 heure. On ajoute 20 cc d'eau, on chauffe l'alcool par évaporation au B.M. et on précipite par l'acide chlorhydrique.

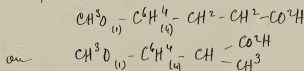
L'acide ainsi obtenu fond à 97° , comme celui que j'ai préparé en partant de l'anéthol, tandis que l'acide méthylphlorétique fond à 101° : la différence distinguant et donc des plus nettes.

Erismus n'avait donc pas poussé assez loin la comparaison entre son acide paraoxyhydratropique et l'acide phlorétique, et de ce fait ses conclusions sont erronées.

Dès lors, tous les faits demeurent en accord avec la théorie. Il n'existe bien que deux acides de formule $\text{OH} - \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ (1) \end{smallmatrix} - \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ (14) \end{smallmatrix} - \text{CO}_2\text{H}$. L'un $\text{OH} - \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ (1) \end{smallmatrix} - \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ (14) \end{smallmatrix} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$ est l'acide hydroparaoumarique, comme cela résulte de la synthèse de Stöck à partir de l'acide cinnamique. Cette formule est également celle de l'acide phlorétique puisque ces deux acides sont identiques, ainsi que je l'ai montré par la comparaison de 6 de leurs dérivés et fonctions très diverses.

L'autre, est l'acide paraoxyhydratropique $\text{OH} - \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ (1) \end{smallmatrix} - \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ (14) \end{smallmatrix} - \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, obtenu synthétiquement par Erismus à partir de l'ac. atropique. Cet acide, identifié par ce savant avec l'acide phlorétique, en est nettement différent: son éther méthylique fond à 97° , celui de l'acide phlorétique fond à 101° .

Si l'on se rappelle maintenant que l'acide dérivé de l'anéthol fond à 97° , et qu'il doit avoir nécessairement l'une des deux formules:

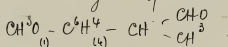


on en déduit tout naturellement qu'il doit être l'acide paraméthoxyhydratropique.

(28)

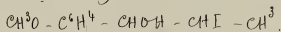
Comme confirmation, il doit fournir par déséthylatation au moyen de l'acide iodhydrique, un acide phénol fondant à 130°: il en est ainsi en effet, comme on le verra plus loin.

La formule de constitution de l'aldéhyde obtenu par action de I et H₂O sur l'anethol, se trouve ainsi fixée, c'est l'aldéhyde paraméthoxyhydroatropique.



On peut représenter comme suit la série des transformations qui conduisent de l'anethol à cet aldéhyde:

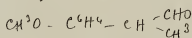
dans une 1^{re} phase il se forme, comme nous l'avons vu, un composé d'addition de IOH avec l'anethol



Sous l'influence d'un excès de H₂O, ce corps perd HI et devient vraisemblablement

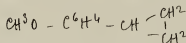


puis par transposition moléculaire

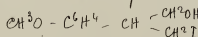


Cette transformation, comme on le voit, n'est pas des plus simples, et on pourrait guère se prévoir, a priori. Ce n'est pas celle, non plus, que j'avais admise tout d'abord.

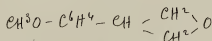
Dans le but d'expliquer plus simplement la réaction, j'avais été conduit à donner à l'anethol la formule



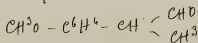
Dans cette hypothèse, le composé d'addition avec IOH était,



qui par perte de HI, donnait transitoirement

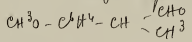


et finalement, par une transformation analogue à celle que donne de l'oxyde d'éthyle donnant l'aldéhyde éthylique

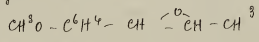


Mais, depuis la publication de ces faits, Mels. Bchal et Biffenau en faisant réagir l'iode de magnésium éthyle sur l'aldéhyde anisique ont réalisé une nouvelle synthèse de l'anithol qui confirme la formule $CH^3O-C^6H^4-CH=CH-CH^3$ (

D'autre part, on connaît des exemples de transformations analogues à celles qui donne l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique



au moyen de l'oxyde mangané

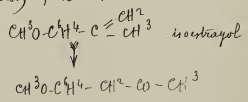
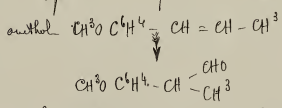


Il s'ensuit qu'il y a lieu d'abandonner mon hypothèse et de revenir à la formule de conserver à l'anithol la chaîne propenylène

A cette occasion, il n'est pas sans intérêt de signaler une autre transformation du même genre, à cause de la bizarrerie qu'elle présente lorsqu'on la compare à celle dont j'ai venu de parler.

Mels. Bchal et Biffenau) est obtenu par l'action de l'iode de magnésium méthyle sur l'anisate de méthyle un carbure de formule $CH^3O-C^6H^4-C\equiv CH^3$; l'isoeustragol. Ce carbure traité par I et H₂O se transforme en un aldéhyde $CH^3O-C^6H^4-CH=O-CH^3$.

Si l'on met en regard les formules de l'anithol et de l'isoeustragol et celles de l'aldéhyde et de l'aldéhyde qui en dérivent respectivement par la même réaction, soit:



il semblerait, a priori, beaucoup plus naturel, en considérant les formules de constitution, de supposer que la vérité devrait être l'inverse de ce que l'expérience montre, c'est-à-dire que l'aldéhyde dérive de l'isoeustragol et l'aldéhyde de l'anithol. Ce fait soulève deux suggestions, et montre, comme on voit, que même les prévisions basées sur les formules de constitution

une certaine quantité d'acétal de l'alcool éthylique avec l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique, et cet acétal ne se décompose que lentement au contact du bisulfite de soude.

On peut éviter cette formation d'acétal en opérant en liqueur éthérée comme il sera indiqué à l'étude de l'aldéhyde méthylène dioxyhydratropique (2^e Partie, Chapitre I)

Pour obtenir l'aldéhyde chimiquement pur, il suffit de purifier par plusieurs cristallisations, sa combinaison bisulfiteuse; on la lave soigneusement à l'éther et on décompose finalement par le carbonate de soude. Le liquide recueilli, lavé à l'eau, séché sur le sulfate de soude desséché a fourni à l'analyse des chiffres concordant avec la formule $C^{10}H^{12}O^2$.

Analyse :	Trouvée I	II	Calculée pour $C^{10}H^{12}O^2$
C	72.81	72.96	73.17
H	7.50	7.43	7.32

Propriétés. — L'aldéhyde paraméthoxyhydratropique est un liquide, incolore, inodore à froid, répandant à chaud des vapeurs très piquantes. Sa saveur est nauséuse et brûlante.

Il est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther de pétrole, très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

La densité à 19° est 1.069.

Il bout à 255-256° (corr.), et peut être distillé à la température ~~supérieure~~ ordinaire sans altération.

Il est résinifié par le contact des acides forts et des alcalis en solution concentrée.

L'ammoniaque s'y combine en donnant un produit cristallisé très instable. On obtient cette combinaison en faisant passer un courant de gaz NH^3 ou dans une solution éthérée de l'aldéhyde. Il se fait un précipité blanc cristallisé qui se décompose très rapidement au

contact de l'air et se transforme en un composé huileux jaunâtre.
Oxyd^e par l'oxyde d'argent en milieu alcool^{iq}, l'aldéhyde para-
méthoxyphénolique se transforme en acide correspondant $\text{CH}^3\text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}-\begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$

Avec le mélange chromique, il donne l'acide $\text{CH}^3\text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CO}-\text{CH}^3$.

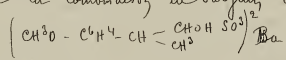
Combinaison bisulfiteuse - $\text{CH}^3\text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}-\begin{smallmatrix} \text{CHOH} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \text{SO}^3\text{Na}$ -

Nous avons vu que le bisulfite de soude en solution concentrée se combine avec l'aldéhyde.

Le composé qui en résulte est très stable, il peut être recristallisé sans décomposition; il est insoluble dans l'alcool et l'éther qui n'ont aucun p^o d'aldéhyde.

A 1^g, 100 parties d'eau en dissolvant environ 5^g. Lorsque, on porte la solution à l'ébullition, elle se trouble, mais par refroidissement immédiat, l'aldéhyde et about mis en liberté se recombine et la liqueur redevient limpide. L'ébullition prolongée détruit la combinaison. Les acides, les alcalis la détruisent également. Avec le carbonate de soude, la décomposition n'est totale qu'à l'ébullition.

La solut. aqueuse de cette combinaison bisulfiteuse ne réagit pas immédiatement sur l'iodo-à froid; mais peu à peu l'iodo est absorbé et l'aldéhyde mis en liberté. Le chlorure de baryum la précipite en donnant la combinaison de baryum correspondante



Analyse:

S	%
Na	— %

Trouvé
11.94
8.57

Calculé pour: $\text{CH}^3\text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}-\begin{smallmatrix} \text{CHOH} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \text{SO}^3\text{Ba}$
11.94
8.57

Oxime - $\text{CH}^3\text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}-\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \text{NOH}$ - L'oxime s'obtient suivant la méthode classique en additionnant la solut. alcoolique de l'aldéhyde avec ^{d'une} quantité ^{excess} équivalente de chlorhydrate d'hydroxylamine et ajoutant la quantité théorique de carbonate de soude nécessaire.

pour mettre l'hydroxylamine en liberté.

Mais on peut aussi faire la double décomposition de la combinaison bisulfiteuse de chlorhydrate avec le chlorhydrate d'hydroxylamine.

On dissout 5 g. de cette combinaison bisulfiteuse dans 80 g. d'eau, on ajoute 1 g. 50 de chlorhydr. d'hydroxylamine. La solution étant placée dans une ampoule à décantation, on y ajoute 30 cc. d'éther, et on agite de temps en temps. Après 3 ou 4 jours, on décante l'éther et on évapore.

Le résidu est recristallisé dans l'éther additionné d'éther de pétrole.

Le résidu fond à 96°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le xylène, insoluble dans l'eau, qui le dissout cependant un peu à l'ébullition.

Acide paraméthoxyhydratropique $\text{CH}^3\text{O} - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH} - \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$

Cet acide s'obtient, en oxydant l'aldéhyde correspondant, au moyen de l'oxyde d'argent, en milieu alcoolique. On peut employer comme alcali, le soude ou la chaux; il m'a semblé que la réaction est plus régulière avec cette dernière.

Les quantités de réactif à employer sont réglées par l'équation:

$$2 \text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^2 + 2 \text{Ag}^2\text{O} + \text{Ca O}^2\text{H}^2 = (\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^3)^2\text{Ca} + 2 \text{Ag}^2 + 2 \text{H}^2\text{O}$$

On pèse d'abord l'oxyde d'argent en précipitant par la soude pure la quantité d'azotate correspondant. ~~à la quantité~~ On l'essore soigneusement et on le lave de manière à enlever complètement l'excès de soude.

On prend alors 16.4 g d'aldéhyde qu'on dissout dans 10 fois son ~~volume~~ ^{pesée} d'alcool à 90°, environ 160 cc; on y ajoute 8 ca. d'eau puis l'oxyde d'argent lavé, encore humide.

D'autre part, on a préparé un lait de chaux avec ~~la~~ ^{une plus} ~~grande~~ ^{grande} quantité théorique de chaux vive, environ 3 g. dans 30 ca d'eau, et on ajoute ce lait de chaux par très petites portions à la solution de l'aldéhyde. L'oxydation se fait immédiatement à froid.

Il est très important de faire les additions de lait de chaux à intervalles assez éloignés de manière à éviter une action trop vive qui entraînerait la résinification d'une partie de l'aldéhyde. Avec les proportions ci-dessus, il ne faut pas moins de deux heures pour achever la réaction si l'on veut obtenir de bons rendements.

On sépare par filtration le boue résiduel et l'excès de chaux. On distille l'alcool, puis on acidule la liqueur aqueuse résiduelle par l'acide chlorhydrique. L'acide se précipite si épais, mais cristallise rapidement. Il est généralement mélangé d'une petite quantité d'un produit résineux et amorphe et aussi, quelquefois,

d'un peu d'acétone $\text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{CH}_3$.

On le redissout dans le carbonate de soude, et on le précipite à nouveau, après filtration par HCl.

Pour l'avoir complètement pur, on peut le faire recristalliser dans l'eau bouillante dans laquelle il est un peu soluble.

Il est plus avantageux d'employer l'éther de pétrole bouillant qui le dissout en plus grande abondance, et le laisse cristalliser presque en totalité par refroidissement.

Il cristallise en prismes incolores, qu'on peut obtenir assez volumineux en ajoutant de l'éther de pétrole à la solution dans l'éther ordinaire et laissant évaporer lentement dans un vase à étroites ouvertures.

Propriétés. — Analyse.

	I	II	Calcul pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^3$
C	66.60	66.90	66.67
H	6.58	6.79	6.67

Le titrage à l'eau de baryte, avec le phthaline comme indicateur, donne comme équivalent 180.3 (Théorie pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^3 = 180$)

Comme on le voit, ces deux analyses s'accordent bien avec la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^3$ que l'on pourrait prévoir a priori d'après la formule acétaldehyde.

La formule de constitution s'écrit $\text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$; elle a été démontrée précédemment.

Propriétés. — Cet acide est très peu soluble dans l'eau froide (environ 0.3 à 0.4 p. 100 à 15°), un peu plus dans l'eau bouillante; très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine; peu soluble dans l'éther de pétrole froid, beaucoup plus soluble à chaud.

Oxyd' par le mélange chimique, il donne l'autone $\text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{CH}_3$ (paraméthoxyacétophénone).

Le permanganate de potassium en solut. acide le transforme en acide anisique. En milieu alcali, on obtient l'acide méthoxyacétolactique $\text{CH}^3\text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{COH}-\text{CO}^2\text{H}$.

La solution neutre de son sel de soude donne avec les réactifs généraux les réactions suivantes qui donnent une idée de la solubilité des sels que forme cet acide avec les métaux ordinaires.

— Une solution contenant 1 gr. de l'acide, exactement neutralisé par la soude, ~~peut~~ ^{dans} 100 cc. d'eau, ~~peut~~

précipite par l'azotate d'argent, le précipité se redissout à chaud

précipite par sulfate de cuivre

précipite par l'azotate ammoniac

précipite par le perchlorure d'or, la liqueur chauffée ~~devient~~ ^{devient} brune et devient rouge comme avec l'azotate.

ne précipite pas par l'azotate d. de plomb.

— Une solution à $\frac{1}{20}$,

précipite par l'ac. n. de plomb, le ppt. se redissout à l'ébullition

— Une solution à $\frac{1}{50}$

précipite par l'ac. n. de plomb, le ppt. ne redissout pas à l'ébullition

ne précipite pas par le chlorure de calcium, ni le chlorure d'ammon. ni le chlorure d'azote, ni le chlorure de magnésium.

Sel de soude $\text{CH}^3\text{O}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{COH}-\text{CO}^2\text{Na}$. — L'obtient anhydre

et très bien cristallisé, en saturant une certaine quantité d'acide par ^{la solution de} carbonate de soude, évaporant à sec, reprenant par l'alcool absolu, filtrant, et ajoutant à la solution alcoolique un peu d'ether pour produire un léger trouble. Le sel cristallise aussitôt en fines aiguilles incolores.

Il est très soluble dans l'eau et l'alcool.

Analyse :

Na %

Trouvé
11.38

Calculé pour $(\text{A})\text{Na}$
11.38

Sel de champ $(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{CO}_2)_{\text{CH}_3}^2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} .-$

l'obtiens par saturation de l'acide par carbonate de chaux, filtration et évaporation à l'air libre.

Analyse.

Échant. à 100° 1.416/ sur pèse 0.1180

soit 8.32% d'eau (Théorie pour $2\text{H}_2\text{O} = 8.29\%$)

Ca % 9.26 Théorie 9.22

La solubilité du sel dans l'eau à 15° est d'environ 6.8% calculé anhydride. Il est soluble dans l'alcool; se dissout aisément au B.M dans 40 p. d'alcool à 90°.

Par refroidissement le sel recristallise avec $2\text{H}_2\text{O}$.

Sel de Cuivre $(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{CO}_2)_{\text{CH}_3}^2\text{Cu} .-$ Par double décomposition avec le sel de soude de l'acide paraméthoxyphénolique et un sel de cuivre soluble, sulfate ou azotate.

Analyse.

Cu %

Théorie 15.10

Calculé pour $(A)^2\text{Cu}$ 14.96.

Sel très peu soluble dans l'eau froide. Précipité en liqueurs peu diluées, il paraît amorphe, même à un fort grossissement. Pour le obtenir cristallisé, il faut opérer la précipitation dans des liqueurs diluées à peu près à la limite de solubilité; ou bien laisser refroidir lentement la solution aqueuse saturée à l'ébullition. Il se dépose alors une petite quantité. (Car il est très peu soluble même dans l'eau bouillante) de petites sphères vertes, formées d'aiguilles groupées autour d'un centre.

Sel de Plomb $(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{CO}_2)_{\text{CH}_3}^2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O} .-$ Par double décomposition entre le sel de soude et l'acétate neutre de plomb.

Analyse

Calculé pour $(A)^2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$

Pb %

8.13

3.09

Pb %

36.46 (sel anhydre)

36.63 (sel anhydre)

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, en plus dans l'eau bouillante.

Sel d'argent $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{Ag} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$. - Par double décomposition avec l'azotate d'argent et le sel de soude de l'acide paraméthoxyhydratropique, le sel d'argent se précipite cristallisé, anhydre.

Analyse

Ag %

Trouvé
37.52

Calculé pour (A) Ag.
37.63.

Le doublement de l'acide inactif en isomères optiques. -

La formule $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, sinistère pour l'acide paraméthoxyhydratropique, fait prévoir pour ce corps l'existence du pouvoir rotatoire moléculaire puisqu'il contient un carbone asymétrique.

L'acide obtenu, comme il a été indiqué, est nécessairement inactif : il n'aurait pu l'être autrement, car il n'y a aucun raison pour que l'un des isomères droit ou gauche se forme seul, ou en plus grande proportion que l'autre.

Mais il est facile de montrer que le corps peut être dédoublé en isomères actifs.

Si, en effet, on prépare le sel de morphine, soit par dissolution, à ébullition, de la morphine dans la solution aqueuse de l'acide, soit par double décomposition du chlorhydrate de morphine et du sel de soude de l'acide inactif, ~~par~~ la portion des sel de morphine qui se précipite est différente de celle qui reste dissoute. L'acide que l'on retire de l'un ou l'autre est actif sur la lumière polarisée ; l'acide, retiré de la portion précipitée, tourne à gauche.

On peut arriver à obtenir cet acide gauche et droit de puresse par des cristallisations suffisantes des sels de morphine précipités.

Voici un exemple des opérations effectuées :

On prend	Acide paraméthoxyphosphorique isactif	40 g.
	Carbonate de soude pur et sec	11.75
	Morphine crist.	67.40
	Eau distillée	1000 cc.
	Acide chlorhydrique	q.s. pour diss. la morphine

On dissout le carbonate de soude dans 100 cc. d'eau, on ajoute l'acide paraméthoxyphosphorique. D'autre part, on met dans un ballon, la morphine et les 900 cc. d'eau restant, on chauffe au B.M. et on ajoute l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour la neutralisation.

Les deux solutions sont ensuite mélangées et abandonnées à la cristallisation.

1^{re} Cristallisation. — Le lendemain, on recueille 33 gr. de cristaux, pesés après essorage à la trompe et dessiccation à l'air libre.

On en pèse 2 gr pour déterminer le pouvoir rotatoire de l'acide combiné. Pour cela, ces 2 g sont dissous dans 30 cc d'eau chaude et précipités par l'ammoniaque. La morphine est éliminée par essorage à la trompe, et la liqueur filtrée acidulée par HCl et agitée avec l'éther.

L'acide ainsi obtenu a un pouvoir rotatoire spécifique

$$\alpha_D = -49^{\circ}20'$$

J'ai repris alors les 33 g de sel de morphine de la 1^{re} cristallisation, et les ai fait recristalliser plusieurs fois, en prenant après chaque cristallisation le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide resté dissous. Lorsque, aux env. de deux cristallisations successives, ont donné un acide ayant le même pouvoir rotatoire, aux erreurs d'expérience près, j'ai considéré l'acide ainsi isolé comme pur.

Voici, en résumé, le résultat des cristallisations qui ont conduit à ce résultat.

2^e Cristallisation. — On dissout à l'ébullition, les 33 g. de sel de morphine de la 1^{re} cristallisation dans 150 cc. d'eau. Après refroidissement complet, on recueille les cristaux, dont

on extrait l'aide comme il a été dit ci-dessus.

Pour. rot. spécifique $\alpha_D = +7^\circ 34'$

3^e Cristallisation. — Les cristaux déposés dans l'opération précédente sont dissous à l'ébullition dans 1/2 ca. d'eau. Même traitement que dans la 2^e crist.

Pour. rot. spécifique $\alpha_D = -26^\circ 18'$

4^e Cristallisation. — Même traitement

Pour. rot. spécifique $\alpha_D = -42^\circ 2'$

5^e Cristallisation. — Même traitement

Pour. rot. spécifique $\alpha_D = -53^\circ 26'$

6^e Cristallisation. — Même traitement

Pour. rot. spécifique $\alpha_D = -61^\circ 49'$

7^e Cristallisation. — Le résidu de la 6^e cristallisation a été dissous dans seulement 1/2 ca.

Pour. rot. spécifique $\alpha_D = -65^\circ 32'$

8^e Cristallisation. — Même traitement

Pour. rot. spécifique $\alpha_D = -66^\circ 40'$

9^e Cristallisation. — Même traitement

Pour. rot. spécifique $\alpha_D = -68^\circ 14'$

Le pouvoir rotatoire des cristaux isolés de cette dernière cristallisation, a été trouvé égal à $\alpha_D = -67^\circ 34'$, car - à - est plus faible que celui obtenu dans les autres. Cette différence, anormale en apparence, s'explique par l'erreur d'observation inhérente à l'examen polarimétrique. En effet, les quantités d'aide sur lesquelles j'ai opéré au cours de ces observations varient de $1^\circ 20'$ à 2° . Comme l'erreur absolue varie de $1'$ à $2'$ on voit que l'erreur relative à une observation de $1^\circ 20'$ à 2° suffit à expliquer la différence de $40'$ entre les deux pouvoirs rotatoires en question.

Une autre série de cristallisations faites avec les portions d'acide
divisant à gauche retient des rayons ^{droits} des cristallisations précédentes
m'a conduit à un acide de pouvoir rotatoire $\alpha_D = -67.40'$

J'ai considéré donc ce chiffre comme voisin du vrai pouvoir rotatoire
de l'acide paraméthoxyhydroxytriquique; l'erreur probable n'est guère
supérieure à un demi-degré.

Une bonne confirmation est été la détermination du pouvoir
rotatoire de l'isomère droit. J'en ai pu réunir ^{assez} au moyen des sels
de morphine, le sel gauche ne s'éliminant jamais totalement par
cristallisations. Le mélange le plus astroggye que j'ai obtenu n'avait
qu'un pouvoir rotatoire $\alpha_D = +55'$

J'ai pensé alors à employer un alcaloïde de pouvoir rotatoire inverse
à celui de la morphine, j'ai ~~été~~ essayé le cinchonine. Mais les
sels que forme cette base avec l'acide paraméthoxyhydroxytriquique sont
à peu près totalement insolubles, et se cristallisent mal, de telle
sorte que cet essai n'a pas été plus heureux que le premier.

L'acide paraméthoxyhydroxytriquique gauche a le même point de
fusion, $57'$, et les mêmes propriétés physiques que l'acide inactif.

Ses sels divisent faiblement à droite la lumière polarisée.

Le sel de soude a α un pouvoir rotatoire, calculé pour le sel anhydre,
et en solution aqueuse, $\alpha_D = +3.27'$

Le sel de chaux, dans les mêmes conditions, donne $\alpha_D = +1.33'$

Acide paraoxyhydratropique $\text{OH} - \underset{(1)}{\text{C}^6\text{H}^4} - \underset{(2)}{\text{CH}} - \text{CO}^2\text{H}$

Cet acide est isomère de l'acide hydroperoxyacétique
 $\text{OH} - \underset{(1)}{\text{C}^6\text{H}^4} - \underset{(2)}{\text{CH}} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ et aussi de l'acide phlorétigue, ces deux
derniers étant identiques, comme je l'ai montré précédemment.

J'ai dit également qu'il avait été préparé pour la 1^{re} fois par
Grinies en partant de l'acide atropique, et qu'il avait été
identifié par lui ^{et} avec l'acide phlorétigue : il est en est nettement
différent comme nous l'avons vu () par la comparaison
des éthers méthyliques. Nous aurons même l'occasion d'en trouver
de nouvelles preuves dans l'étude, qui va suivre, des dérivés de
cet acide.

On l'obtient facilement par déméthylation de son éther
méthylique, étudié au paragraphe précédent.

Préparation. — Dans un ballon de 250 cc. on mélange :

Acide iodhydrique	D = 1,50	80 cc ³
Iode		40
Phosphore rouge		8
Acide paraoxyhydratropique		

On chauffe d'abord doucement pour commencer la réaction. Lorsque l'éffervescence
est calmée, on place le ballon au B.M. baignant pendant $\frac{3}{4}$ d'heure environ.
On ajoute alors 100 cc. d'eau bouillante et on filtre aussitôt pour séparer l'excès
de phosphore rouge. Le liquide filtré se met dans un erlenmeyer à décantation, et
lorsqu'il est refroidi, on y ajoute 75 cc³ d'éther, et on agite.

La liqueur d'abord tout peu colorée, prend une teinte rouge bruy par mise
en contact d'iode, et cette coloration se localise particulièrement dans la couche
éthérée.

On décante la couche aqueuse, et on lave la solution éthérée d'abord
avec 50 cc. d'eau pur, puis avec 15 cc. d'eau contenant un tiers de bisulfite de soude.
L'éther devenu incolore est évaporé et abandonné l'acide paraoxyhydratropique cristallisé.

Les eaux-mères acides et les eaux de lavage contiennent encore une quantité
notable de produit. On les épuise par de nouvelles agitations à l'éther, répète, autant
qu'il est nécessaire.

L'acide, ainsi obtenu, est immédiatement pur ; on achève de le purifier
par une cristallisation dans 4 à 5 fois son poids d'eau chaude.

Analyse :

C
H

Trouvée
Calc. 63
6.64

Calcul pour $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}_3$
66.66
6.02

Le titrage à ~~l'acide~~ l'eau de baryte en présence de phthaline donne comme équivalent 166.1 (Théorie 166)

L'acide multicarboxylique déterminé par la cryoscopie a été trouvé de 164.7 (Théorie 166).

Propriétés. — L'acide paracorydratopique cristallise en prismes incolores anhydres, fondant à 130°.

Il est assez soluble dans l'eau froid (2,50% environ à t=12°), très soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool, l'éther; peu soluble dans le chloroforme, la benzine, l'éther de pétrole.

La solution aqueuse ~~est~~ est colorée en rouge par le suc de Russula delia, Fries; cette coloration rappelle celle que donne la tyrosine avec le même réactif, mais ~~elle se distingue~~ elle s'en distingue en ce qu'elle ne devient pas noire (l'acide hydroparacorymanique donne également cette coloration rouge).

La solution aqueuse saturée à froid précipite par l'acétate n. de plomb et par l'azotate mercurique; elle ne précipite pas par l'azotate d'argent. Le perchlorure de fer la colore en gris verdâtre sans précipiter.

Une solution contenant pour 100, exactement 1g. d'acide paracorydratopique saturée par la soude ~~précipite~~

précipite par l'acétate n. de plomb

" par l'azotate mercurique

et précipite totalement par l'azotate d'argent

une solution à 1p.10, précipite in toto par le sulfate de cuivre.

Elle ne précipite ni par le chlorure de calcium, ni par le chlorure de baryum, ni par le chlorure de zinc (différence avec l'acide hydroparacorymanique dont le sel de zinc est soluble dans l'alcool 130 parties pour 100 d'eau).

Sel de soude $\text{OH} - \underset{(1)}{\text{C}}\text{H}^4 - \underset{(2)}{\text{C}}\text{H} - \underset{\text{CH}^3}{\text{C}}\text{O}^2\text{Na} + 3\text{H}^2\text{O}$ — On sature exactement

l'acide par la soude pure anhydre et on laisse évaporer la solution à l'air libre.

Analyse:

H ₂ O	%
Na	%

Trouvé

23.31
9.97

Calculé pour $C^7H^3O^3Na + 3H_2O$

23.34
9.50

Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool. A 120° il perd 2, 3 mol. d'eau de cristallisation.

Sel de chaux -- Lorsque on sature ~~de~~ une solution aqueuse de l'acide par le carbonate de chaux, puis qu'on filtre, la liqueur abandonnée à l'évaporation, laisse comme résidu un sirop que je n'ai pu réussir à faire cristalliser, ni à l'air libre, ni sur l'acide sulfurique.

Sel de baryum $(OH - C^6H^4 - CH - \overset{CO^2}{CH^3})^2 Ba$ -- J'obtiens par saturation ^{par le carbonate de baryte} de la solution aqueuse d'acide; le sel cristallise par évaporation spontanée à l'air. Il est anhydre, très soluble dans l'eau.

Analyse:

Ba	%
----	---

Trouvé

29.81

Calculé pour $(C^7H^3O^3)^2 Ba$

29.34

Sel de cuivre $(OH - C^6H^4 - CH - \overset{CO^2}{CH^3})^2 Cu$ -- Par double décomposition avec sulfate de cuivre et le sel de soude correspondant et le sulfate de cuivre.

Aiguilles vertes, anhydres, peu solubles dans l'eau.

Analyse:

Cu

Trouvé

16.11

Calculé pour $(C^7H^3O^3)^2 Cu$

16.24

Acide paraoxyglyptotriphique dibromé $OH - C^6H^2Br^2 - CH - \overset{CO^2}{CH^3}$ --

On dissout 2g. d'acide dans 200 cc. d'eau; on ajoute peu à peu et en agitant du brome dissous dans une solution de bromure de potassium, jusqu'à légère coloration jaune persistante. L'acide dibromé, peu soluble, se précipite. On ajoute un peu de bisulfite de soude pour enlever le léger excès de brome, puis on filtre pour recueillir le résidu dibromé cristallin.

Si il n'est pas très blanc, on peut le dissoudre dans la quantité suffisante de carbonate de soude et le précipiter par addition d'un excès de bisulfite de soude.

Analyse:

Br %

Trouvé

49.04

Calculé pour $C^9H^8Br^2O^3$

49.38

Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.
Lorsqu'on le titre à la phthaléine avec l'eau de baryte, il se comporte comme un acide bibasique. J'ai trouvé en effet comme équivalent 162; le chiffre théorique pour $C^9H^8Br^2O^3$, monobasique est exactement le double 324.

Cependant, on ne peut pas isoler le sel de baryum correspondant; lorsqu'on laisse la solution, neutralisée à la phthaléine, s'évaporer à l'air libre, il se dépose d'abord du carbonate de baryte, et le sel qui cristallise ensuite par évaporation totale ne contient que la quantité de baryum répondant à la formule d'un acide monobasique.

Acide paraoxyhydrotropique biiodé. — J'ai employé pour sa préparation les deux procédés suivants:

1. Action de l'iode et de l'oxyde de mercure sur l'acide paraoxyhydrotropique en milieu alcoolique.

2. Action de l'iode sur la solution aqueuse alcaline du même acide.

Ce dernier procédé est le plus simple comme exécution. On dissout 1g. d'acide dans 5cc. d'eau, on ajoute 3 à 4cc. de lessive de soude, puis un excès d'iode en solution dans KI.

Après l'h. de contact, on précipite par un excès de solution de bisulfite de soude. Le résidu iodé se précipite en une masse blanchâtre d'aspect résineux, adhérent fortement à la végétation et aux parois du vase. Peu à peu, il s'organise en cristaux.

Analyse :

Iode %

Trouvé
60.56Calculé pour $C^8H^8I^2O^3$
60.76.

Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.
Soluble dans le carbonate de soude et précipité de cette solution
par le bisulfite de soude.

Il fond à 149° .

Comme le dérivé bromé correspond, il absorbe ^{avant d'ajouter avec le phtaléine} une quantité
de baryte double de celle qui fait prévoir la théorie pour un
acide monobasique; en un mot il est bibasique vis à vis de
la phtaléine.

Acide éthoxyparahydroxytriquique - $C^8H^5O C^6H^4 - CH - CO^2H$
- CH^3 -

A 10 c.c. d'alcool éthylique, on ajoute 0.50 d'acide,
1 g. de soude caustique et 2 g. de brome d'éthyle, et
on chauffe en tube scellé à $115-120^\circ$ pendant 2 heures.

On ajoute alors au contenu du tube 10 c.c. d'eau, on
chasse l'alcool par évaporation au B.M. et on précipite la
solution aqueuse par l'acide chlorhydrique. L'acide paraoéthoxy-
hydroxytriquique se dépose cristallin. Comme il est généralement un
peu coloré, on le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Il fond à 68° et présente les propriétés générales de l'acide
paraméthoxyhydroxytriquique, étudié au paragraphe précédent, ce
qui me dispense de m'étendre davantage à son sujet.

Acide paraoxyhydroxytriquique gauche. - L'acide para-
oxyhydroxytriquique possède un carbone asymétrique et par suite
est susceptible d'être didoublé en isomères optiquement actifs.

On peut employer pour ce didoublement le même procédé
que pour l'acide paraméthoxyhydroxytriquique, c'est-à-dire les
cristallisations répétées des sels de morphine. C'est le sel de
l'acide gauche qui, ici, est aussi le moins soluble.

Le pouvoir rotatoire ^{de l'acide gauche} en solution aqueuse est 2% (44)
est voisin de $d_D = -71^\circ$ avec une approximation d'environ 1°
due à ce que j'ai opéré sur de faibles quantités.

L'acide droit n'a pu être isolé à l'état de pureté.
L'acide gauche paraît posséder toutes les propriétés de l'acide
inactif : entre autres, son sel de soude possède également 3 ml.
d'eau de cristallisation comme celui de l'acide inactif.

En terminant l'étude de cet acide, je résumé en un
tableau les points de fusion de quelques-uns de ses dérivés en
les comparant à ceux de son isomère, l'acide hydroparacoumarique
ou phloétique.

Acide paraoxyhydrostérique

Ac. hydroparacoumarique
ou phloétique

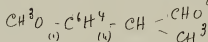
L'acide pur	130°	128°
Éther méthyle	57°	101°
Éther éthylique	68°	104°
L'acide bichrome	115°	109°
L'acide brome	149°	162°

Ajoutons aux différences très nettes montrées par ce tableau,
la différence de solubilité de ces deux acides, cette prépondérance, et
enfin le pouvoir rotatoire qui est facile de mettre en évidence
dans l'acide paraoxyhydrostérique. On voit que on a de
nombreux éléments pour distinguer ces deux isomères, que leurs
points de fusion, considérés seuls, pourraient faire confondre.

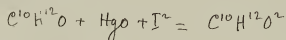
Chapitre V

Passage de l'Anéthol à l'acide anisique
par cinq oxydations successives. — Caracté-
ristation de la chaîne propényliques.

Nous avons vu dans les chapitres précédents que l'anéthol traité par HgO et I donne l'aldéhyde

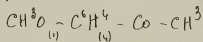


Cette réaction aboutit, en définitive, à une oxydation de l'anéthol qui a fixé 1 at. d'oxygène. Le composé $C^{10}H^{12}O$ est devenu $C^{10}H^{12}O^2$; et la réaction peut s'écrire en faisant abstraction des formes intermédiaires

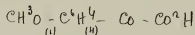


Cet aldéhyde oxydé par l'oxyde d'argent en milieu alcalin nous a donné l'acide $CH^3O - \underset{(1)}{C^6H^4} - CH - \underset{CH^3}{\overset{CO^2H}{\text{---}}}$

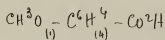
Si on continue l'oxydation de la chaîne latérale par le mélange chromique, on obtient le paraméthoxyacetophénone



Et enfin, à son tour, soumis à l'action du permanganate de potassium en milieu alcalin donne l'acide paraméthoxyglucopropionique.



Enfin, le permanganate de potassium agissant sur cet acide-acétone en milieu acide, conduit à l'acide anisique



deuxième terme de l'oxydation de la chaîne latérale propénylique.

Cette suite régulière d'oxydations est intéressante à des titres divers. D'abord, elle donne naissance à des composés nouveaux tels que l'aldéhyde et l'acide paraméthoxyglucopropionique; ensuite,

elle permet de préparer régulièrement et avec de bons rendements, des corps déjà connus : paraméthoxyautophénone et ac. paraméthoxyphénylglucosylique; enfin, elle me paraît caractéristique de la chaîne latérale propénylique, car l'isosafole, l'isométhyl-eugénol, l'isosafole donnent tous naissance également à une suite de termes d'oxydations analogues.

L'aldéhyde et l'acide paraméthoxyglucosylique ayant été décrits dans des paragraphes spéciaux, il n'y a pas lieu d'y revenir. Je donne seulement quelques détails sur la préparation de l'paraméthoxyautophénone et de l'acide paraméthoxyphénylglucosylique et sur quelques ^{autres} ~~autres~~ produits non encore signalés.

Paraméthoxyautophénone $\text{CH}^3\text{O}_{(1)}\text{C}_6\text{H}^4_{(1)}\text{CO}-\text{CH}^3$ — L'acide paraméthoxyglucosylique peut être employé pour la préparation de cet acétone, mais les rendements sont plus avantageux en partant de la combinaison bisulfiteuse de l'aldéhyde $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^2$.

On prend 30g de la combinaison aldéhyde-bisulfite acide, 90g. bichromate de potassium grossièrement pulvérisé, et on met le tout dans un matras avec 120g d'eau. On y verse d'abord 60g. d'acide sulfurique au 1/2. On chauffe doucement pour commencer la réaction; elle s'effrite bientôt d'elle-même et devient très énergique; il se produit une odeur effrénée qui se modère si besoin est en refroidissant, tout en laissant à la réaction une allure assez vive.

Dès que le dégagement gazeux se ralentit, on ajoute une nouvelle dose de 60g. d'acide sulfurique au 1/2; puis, un peu après une 3^e dose de 60g. et on laisse la réaction s'achever d'elle-même.

Pendant toute l'opération, il se dégage une odeur assez forte d'aldéhyde anisique.

Lorsque le liquide est suffisamment épaissi, on l'épand à l'éther, ce dernier est lavé à l'eau, puis on met à l'ébullition faible le carbonate de soude, pour enlever les traces d'acide anisique.

Enfin, on évapore et on obtient comme résidu le paraméthoxyautophénone qui cristallise aisément.

Le produit est généralement coloré au vert brunâtre; on le purifie par cristallisation dans l'éther répétée, puis le dissout à l'ébullition et l'abandonne par refroidissement.

Analyse:

	I	II	Calculé pour $\text{CH}^3\text{O C}_6\text{H}^4\text{CO}-\text{CH}^3$
C	71.11	72.27	72.00
H	6.77	6.71	6.66

Il fond à 53°. Soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine.

il est insoluble dans l'eau. Il ne forme pas de combinaison
avec le bisulfite de soude.

Le corps avait déjà obtenu par l'action du chlore anisique,
en présence du chlorure d'aluminium, sur les éthers alkylés de
l

Acide paraméthoxyphénylglyoxylique. - $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CO}^2\text{H}$

Cet acide a été obtenu par Garelli (~~Chim.~~) (Chim. ital.
t. 25 p. 693) par l'action du permanganate de potasse en liqueur
alcaline sur l'anisethol; il se forme simultanément de l'acide
anisique, qui ne se produit pas en opérant comme je vais
l'indiquer.

L'oxydation des paraméthoxyanisophénones par le permanganate
de potasse en liqueur alcaline produit régulièrement cet acide
avec un rendement voisin de la théorie.

On dissout à chaud 20 gr. de MnO_4K dans 300 cc. d'eau,
on ajoute 1 cc. de lessive de soude et on laisse refroidir. On
ajoute alors 4 gr. de paraméthoxyanisophénone et on agite
de temps en temps pendant 12 heures, en maintenant le
vase où s'opère la réaction dans un bain d'eau froide pour
empêcher la température du mélange de s'élever. L'élévation
de température peut, en effet, conduire l'oxydation jusqu'à
l'acide anisique.

Lorsque l'anisone a disparu, on ajoute un peu de
bisulfite de soude pour détruire le manganate, on filtre,
et après acidulation par HCl , on verse à l'éther.

Ce dernier lavé à l'eau, et évaporé, abandonne comme
résidu l'acide anisone sensiblement pur.

Titrage à l'eau de baryte avec phthaline

Analyse direct de l'acide

Ba %

181

(Théor. 180)

46.87

(Théor. 47.05)

Le point de fusion 88-89° est coïncide avec celui donné par Garelle; l'acide présente également les solubilités indiquées par cet auteur. Il est un peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante; très soluble dans l'alcool, l'éther, peu soluble dans la benzine, presque insoluble à froid dans l'éther de pétrole, un peu soluble à chaud.

Les propriétés suivantes n'ont pas été signalées.

Il cristallise avec une molécule d'eau qu'il perd assez rapidement à la température ordinaire. Quand il veut pas effleuré il fond aux environs de 40°, le point de fusion est difficile à préciser à cause de la rapidité avec laquelle il se déshydrate. Chauffé à la température de 50°-60°, il se

sublime lentement en flocons lamineux très légers.

L'acide agit à froid et la décomposition provient de l'éther.

La solution aqueuse saturée d'acide (environ 1g 70 %

à la temp. de 12°), précipite l'azotate d'argent

précipite l'azotate mercureux

précipite l'acét. n. de plomb

précipite par le réactif Biuret (sol. sulfureux)
1/20 H₂O agit à froid

La solution de l'acide à 1/50 saturée par la soude:

précipite par le réactif Biuret

La solution à 1/100:

précipite par l'azotate d'argent

" acét. n. de plomb

" azot. mercureux

La solution à 1/100:

précipite par chlorure de baryum

" par acét. n. de plomb.

La solution à $\frac{1}{50}$:

précipité par le sulfate de cuivre

La solution à $\frac{1}{10}$:

précipité par le chlorure de calcium & le sulfate de magnésie ne précipite pas les sels de potassium.

La précipitation de l'azotate d'argent que produit cet acide avec l'azotate d'argent peut être utilisée pour le séparer des autres acides organiques avec lesquels il pourrait être mélangé, car cette réaction est très rare parmi les acides organiques.

Sel de soude $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CO-CO}^2\text{Na} + \text{H}^2\text{O}$ - Par saturation avec solution de soude pure; très soluble dans l'eau.

Analyse :

H^2O $\frac{\%}{\%}$
 Na $\frac{\%}{\%}$

Trouvé
8.16
10.49

Calculé pour $\bar{\text{A. Na}} + \text{H}^2\text{O}$
8.18
10.49

Sel d'Argent $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4\text{-CO-CO}^2\text{Ag}$ - Par double décomposition avec sel de soude et azotate d'argent, ou par action directe de l'acide sur la solution d'azotate d'argent.

Est anhydre

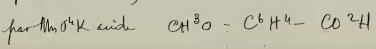
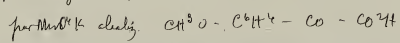
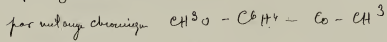
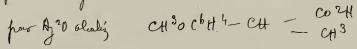
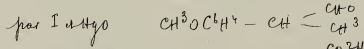
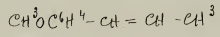
Analyse :

Ag $\frac{\%}{\%}$

Trouvé
37.21

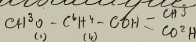
Calculé pour $\bar{\text{A. Ag}}$
37.63

- On peut résumer comme suit la série des oxydations qui conduisent de l'anéthol à l'acide anéthique

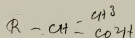


Chapitre VI.

Acide p-méthoxyatrolactique.



On obtient cet acide, comme je l'ai dit déjà, par l'action du permanganate de potassium, en milieu alcalin, sur l'acide paraméthoxyphénolique. C'est du reste un procédé général de formation d'une fonction alcool tertiaire sur un acide de formule générale



et c'est aussi le procédé employé par Ladenburg (Liebig's Annals, 217, p. 107) pour préparer l'acide atrolactique à l'aide de l'acide catroïque.

J'ai, ~~de~~ reste, modifié la proportion de réactif ainsi que la température de l'opération indiquées par Ladenburg et ai ainsi obtenu un acide plus pur et un rendement plus élevé. Lorsqu'en effet, on opère dans les conditions indiquées par ce savant, ~~il reste~~ cette acide p-méthoxyatrolactique, il se forme un peu d'acide catroïque, un peu d'acide p-méthoxyphénylglycolique, et il peut rester un autre de l'acide p-méthoxyhydrocatroïque non transformé. J'obtiens de très bons résultats, en opérant 1°. avec une quantité plus considérable de MnO^4K de manière à ce que tout l'acide p-méthoxyhydrocatroïque soit attaqué; 2°. à froid, pour éviter la formation de l'acide catroïque, et de l'acide p-méthoxyphénylglycolique.

Voici la marche adoptée:

5 gr. acide p-méthoxyhydrocatroïque sont dissous dans 100 cc d'eau additionnés de 12 cc lessive de soude.

D'autre part, on a fait une solution de 2 gr. MnO^4K dans 500 cc d'eau et 2 cc. lessive de soude.

La 1^{re} solution est maintenue dans un bain d'eau à la température ordinaire (15° à 18°) et on y ajoute la solution de MnO^{K} par 100° à la fois et en espaçant les additions d'une heure environ. L'essentiel est que la température ne s'élève pas au-dessus de 20° , ce qui est facile de réaliser.

On laisse en contact pendant 12 h. après la dernière addition de MnO^{K} .

À la fin de ce temps, la liqueur est ~~restée~~ devenue verte. On détruit le manganate par un petit excès de bisulfite de soude (40 à 50° de sol. conc.) et on filtre. Le résidu est essoré à la trompe et lavé. Les liqueurs réunies sont évaporées au B.M. jusqu'à 100° , neutralisées par l'acide chlorhydrique et additionnées d'un petit excès de chlorure de zinc.

Le p. mithoxypicolactate de zinc se précipite; on le recueille et on le décompose ensuite par HCl en présence d'éther. L'éther lavé, ~~est~~ évaporé, abandonne l'acide p. mithoxypicolactique cristallisé et pur, ou sensiblement pur; une simple recristallisation dans 50 fois son poids d'eau chaude conduit dans tous les cas à ce résultat.

Les rendements atteignent 70%.

Propriétés. — Cet acide est anhydre.

Le titrage par l'eau de baryte, en présence de phthaléine, m'a donné 196.2 (théor. pour $\text{CH}_3\text{-C}^{\text{H}}^2\text{-COH}-\frac{\text{CH}_3}{\text{CO}_2\text{H}} = 196$)

Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole.

Il fond à 129 - 130° . Il faut opérer, pour trouver ce point de fusion, en portant d'abord le bain à une température voisine de 130° et y plonger ensuite le tube capillaire contenant

l'acide en question. Il s'altère en effet assez rapidement et à ^{moins de} température de 100°. Maintenu quelques heures à l'éther à eau de Gay Lussac, il fonde, et brunit en même temps qu'il perd peu à peu de son poids.

Quand on cherche à redissoudre dans l'eau le produit qui a passé 8 ou 10 heures à l'éther, il est la plus grande partie converti en produit jaun brun amorphe et insoluble.

Il est actif sur la lumière polarisée, ou plutôt dédouble et isomère actifs, avant que le fait prouve le carbone asymétrique contenu dans sa molécule. J'ai vérifié ce fait en ~~façon~~ préparant cet acide avec un mélange d'acide p. méthoxy. hygroscopique dr. et g, le droit dominant. J'ai obtenu un acide p. méthoxytolactique actif et vibrant à gauche plus faiblement que le mélange primitif. J'en ai séparé le isomère actif à l'ébullition.

Sels : La solution à 1 p. % de cet acide exactement saturé par la soude,

- précipité par l'azot. d'argent, l'iodure, par l'azotate n. de plomb, par l'azotate mercurique, l'antimoine, par le sulfate de zinc

- La solution à 1 p. %

- précipité par le sulfate de cuivre (habituellement, il faut attendre qq. instants et froter avec agitation)
- par le sulfate de magnésie (il faut froter avec agitation)

- La solution à 1 p. 10

- précipité par le chlorure de calcium
- ne précipité pas par le chlorure de baryum.

Parus en réactions, ~~elle~~ la précipitation par le sulfate de zinc est intéressante parce qu'elle permet de séparer

viscineux l'acide à l'état pur.

Sel de chaux $(\text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COH} - \frac{\text{CO}_2}{\text{CH}_2})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Ce sel obtenu par double décomposition avec le sel de soude et le chlorure de calcium.

Il cristallise avec $2\text{H}_2\text{O}$

Analyse :

H_2O %

I
%

Thom'

II

Calcul pour
(A) $_2$ + $2\text{H}_2\text{O}$

Ca %

8.64

8.67

8.58

Sel de soude $\text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COH} - \frac{\text{CO}_2\text{Na}}{\text{CH}_2} + 2\text{H}_2\text{O}$ Par évaporation spontanée de la solution d'acide saturée par le soude pur.
Très soluble dans l'eau et l'alcool

Il cristallise avec $2\text{H}_2\text{O}$

Analyse :

H_2O %

Thom'

14.24

Calcul pour $\bar{A} \cdot \text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$

14.17

Na %

8.89

8.99

2^e Partie

Oxydation de l'Isosafrol, l'Isométhyleugénol
de l'Isoapiol.

Chapitre I

Avant d'aborder l'étude des aldéhydes et des acides nouveaux que j'ai préparés avec l'isosafrol, l'isométhyleugénol et l'isoapiol, je dois dire que j'ai également réifié l'az avec le phénylpseudo-propylène $C_6H_5-CH=CH-CH_3$, la généralité de la réaction d'oxydation, fournie par l'ode et l'oxyde de manganèse.

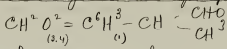
Le phénylpseudo-propylène que j'ai employé a été préparé en chauffant un tube scellé à 165° l'aldéhyde benzique, le propionate de soude et l'anhydride propionique, suivant la méthode de Perkin; puis décomposant par le carbonate de soude en solut. aqueuse, le produit d'addition de l'acide ariso obtenu et de l'acide isohydrique.

Le phénylpseudo-propylène, soumis à l'action de I_4 et H_2O en suivant la marche que j'ai indiquée, donne l'aldéhyde hydratropique $C_6H_5-CH-\overset{CHO}{CH_3}$; cet aldéhyde traité par l'oxyde d'argent en milieu alcalin fournit l'acide congénère l'acide hydratropique $C_6H_5-CH-\overset{CO_2H}{CH_3}$.

Ces deux corps étant connus, je n'ai pas à m'en occuper davantage.

Oxydation de l'Isosafrol.

Aldehyde mitylène dioxyhydratropique



L'isosafrol soumis à l'action de I_2 et H_2O donne, comme le camthol, un aldehyde par fixation de O ; on obtient ainsi l'aldehyde $C^{10}H^{10}O^3$, dont la formule de constitution correspond à celle qui a été déduite pour ~~le camthol~~ ^{le camthol}, et est par suite $CH^{\alpha}O^{\alpha} = C^{\beta}H^{\beta} - CH - \begin{matrix} CHO \\ CH^{\beta} \end{matrix}$.

La préparation peut se faire en suivant le procédé décrit pour l'aldehyde paramithoxyhydratropique.

Cependant, j'ai déjà fait remarquer à propos de ce dernier aldehyde, qu'en opérant en solution alcoolique, il se forme toujours une certaine quantité d'acetal. Cet inconvénient se produit encore ici plus nettement; il est en préparant cet aldehyde que je me suis aperçu de cette formation d'acetal dont je ne m'étais pas rendu compte tout d'abord avec le camthol.

Lors donc qu'on précipite par l'eau la solution alcoolique de l'aldehyde ^{après l'action de I_2 et H_2O} , on remarque que le produit qui se sépare ne se combine que partiellement au bisulfite de soude, laissant un résidu liquide; de 80 à 90% du produit total dans certains cas. Ce plus d'acetal paraît plus stable que celui de l'aldehyde paramithoxyhydratropique et ne peut guère être décomposé facilement que par l'action à chaud des acides étendus, ce qui entraîne toujours une perte.

Le moyen d'éviter cet inconvénient est très simple, il consiste à remplacer l'alcool par l'éther. Ce dernier doit du reste contenir une quantité d'eau au moins égale

à celle qui est nécessaire pour la formation de l'acide hypoiodique

$$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{I} = \text{HgI}_2 + 2\text{IOH}$$

J'ai observé, en effet, qu'avec l'éther anhydre, la réaction est tout différente et ne conduit pas à la formation d'aldéhyde. Ceci confirme l'existence du produit intermédiaire, dont il a été parlé précédemment, et qui résulte de l'addition de IOH au composé primitif (anéthol, croosafrol etc)

La solubilité de l'eau dans l'éther est du reste plus que suffisante pour obtenir ce résultat, sans employer plus de dissolvant que dans le cas de l'alcool.

Voici, ~~donc~~ la marche exacte d'une opération dans ces nouvelles conditions :

On dissout 100 g. d'isosafröl dans 600 cc. d'éther (pur, d'alcool saturé d'eau). On ajoute 140 g. d'oxyde de mercure, puis on agite par petites quantités en agitant continuellement. On s'arrête lorsqu'on a employé 2 st. d'iodure pour 1 mol. d'isosafröl ; cependant après l'itérer plus ou moins de rendre la réaction totale, on ne ajoute un petit excès.

Après refroidissement complet, on sépare par décantation le liquide qui surmonte le dépôt de HgI_2 , on mouille ensuite à la trompe ou le lavant avec un peu d'éther.

Les liquides éthérés réunis sont distillés au B.M. après avoir été additionnés d'une quantité suffisante de solution de bisulfite de soude (pour 100 g. d'aldéhyde, 200 cc. de solut. de bisulfite à 30 g. environ, de 50° pour 100 cc) et d'un peu de KI, nécessaire pour maintenir en dissolution le sel mercurique retenu par l'éther.

La plus grande partie de l'éther ayant passé à la distillation, on agite abondamment le résidu pour effectuer la combinaison de l'aldéhyde avec le bisulfite. On dissout ensuite dans 1000 cc. d'eau distillée, au B.M. bouillant, et on filtre sur un papier mouillé. Le résidu est traité avec un peu d'aldéhyde non combiné. On reprend alors ce résidu à plusieurs reprises par du bisulfite de soude, et on a ensuite la totalité de l'aldéhyde à l'état de combinaison bisulfiteuse.

On rendement est très voisin du rendement théorique.

L'isosafröl, provenant, comme on sait, de la transformation isomérique du safröl, sous l'influence de la potasse, contient toujours une certaine proportion de safröl, à moins qu'il n'ait subi deux distillations suffisantes. La présence de cette impureté ne nuit pas à la préparation de l'aldéhyde, le safröl donne une composé d'addition avec IOH qui ne se combine pas au

bisulfite et s'écoule comme résidu. Il n'est donc pas nécessaire de purifier le bisosafol avant de l'employer à la préparation de l'aldéhyde α -méthylène dihydroxyhydratropique.

La combinaison avec le bisulfite, une fois obtenue, est purifiée par une cristallisation dans l'eau, puis décomposée par le carbonate de soude à l'ébullition.

L'aldéhyde qui en résulte est un liquide qui possède la plupart des propriétés de l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique. Point d'ébullition un peu élevé $279-280^\circ$; il peut également être distillé à la pression ordinaire sans altération. $D = 1.203 \pm 1$.

Analyse:

C
H
±

Théor.
67.33
5.74

Calculé pour $C^{10}H^{10}O^3$
67.41
5.62

Combinaison bisulfiteuse $CH^O^2-C^6H^3-CH-\overset{CH^3}{CH}OH SO_2Na$. — Ce produit ressemble également beaucoup au produit correspondant de l'aldéhyde paraméthoxyhydratropique. Je pourrais répéter à son sujet ce que j'ai dit à propos de ce dernier.

Analyse: j'ai donc analysé le sodium

Na

%

Théor.
8.20

Calculé
8.22

Oxime $CH^O^2-C^6H^3-CH-\overset{CH^3}{CH}=N-OH$ se prépare comme le composé correspondant de l'aldéhyde paraoxyhydratropique.

Il fond à 71° et paraît plus soluble dans l'éther que le ^{l'oxime} précédent.

Analyse:

N

%

Théor.
7.19

Calculé
7.25

Acide méthylène dioxyhydrocotyrique $\text{CH}^{\text{O}^2}\text{C}^{\text{H}^3}\text{CH}^{\text{CO}^2\text{H}}\text{CH}^3$

Cet ~~aldehyde~~ Cet acide se prépare en oxydant l'aldehyde correspondant et suivant le procédé indiqué pour l'acide paraméthoxyhydrocotyrique. Il est à remarquer que les rendements sont moins avantageux qu'avec l'acide paraméthoxyhydrocotyrique; je n'ai jamais pu obtenir plus de 60%. Une assez forte proportion d'aldehyde se résinifie et une autre partie plus faible est oxydée plus profondément et convertie en acétone $\text{CH}^{\text{O}^2}\text{C}^{\text{H}^3}\text{CO}\text{CH}^3$.

En suivant donc, les indications données antérieurement, on obtient après redissolution dans le carbonate de soude et précipitation par HCl , un acide légèrement coloré, qui se purifie par dissolution dans l'eau bouillante, ou par plusieurs cristallisations dans l'éther ordinaire, additionnel d'éther de pétrole. L'obtention d'un acide parfaitement incolore est du reste assez laborieuse.

Analyse:

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{\text{O}^2}\text{H}^{\text{O}^2}\text{O}^4$
C	61.89	61.86
H	5.30	5.15

Chargé par eau de baryte, avec phthaléine comme indicateur, trouvé 194 (chiffre théorique 194).

Propriétés. — Cet acide est anhydre, et cristallise en prismes parfois volumineux.

Il fond à 80° (Son isomère l'acide méthylènehydrocotyrique fond à 84°).

Il est très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante; très soluble dans l'alcool, l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole.

Oxydés par le mélange chromique, il donne l'acétone $\text{CH}^{\text{O}^2}\text{C}^{\text{H}^3}\text{CO}\text{CH}^3$.

Le MnO^4K en liqueur acide donne l'acide pyruvique.

Les sels de l'acide méthyle dioxylhydratropique ont sensiblement les mêmes solubilités que les sels correspondants de l'acide paraméthoxyhydratropique.

La solution à $\frac{1}{100}$ de l'acide saturée exactement par la soude précipite par l'azotate d'argent

" par le sulfate de cuivre

" par l'azotate mercurique

" par le perchlorure de fer. Le ppté se redissout à chaud en donnant une couleur rouge.

ne précipite pas par l'azotate n. de plomb

La solution à $\frac{1}{20}$:

précipite par l'azotate n. de plomb

La solution à $\frac{1}{10}$

précipite par le sulfate de zinc, ppté amorphe

" lentement par le chlorure de calcium.

Sel de Soude $\text{CH}^{\text{CO}_2}\text{O}^2\text{C}^{\text{H}_3}\text{CH}^{\text{CO}_2}\text{Na}$ - & est obtenu anhydre de la façon suivante :

On dissout 1g. de l'acide dans solution de carbonate de soude, on évapore au B.M. à sec, on reprend par l'alcool absolu on filtre pour séparer l'excès de carbonate, et on ajoute de l'ether à la solution filtrée jusqu'à louche. Le sel cristallise en fines aiguilles incolores.

Analyse :

Na %

Théor.

10,73

Calcul pour $\bar{A} \cdot \bar{Na}$

10,65

Sel de Chaux $(\text{CH}^{\text{CO}_2}\text{O}^2\text{C}^{\text{H}_3}\text{CH}^{\text{CO}_2})^2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. - Se obtient en faisant bouillir l'acide avec du bicarbonate et du carbonate de chaux. On filtre, on concentre et on laisse cristalliser.

Ce sel est soluble dans l'eau dans la proportion de 3% environ à 11° ; il est également soluble dans l'alcool.

Analyse :

 H^2O

Ca

Théorie

7.57

8.63

Calculé pour $(\bar{A})^2 Ca. 2H^2O$

7.79

8.66

Sel de Cuivre $(CH^2O^2C^6H^3-CH-\overset{CO^2}{\underset{CH^3}{C}})^2 Cu$ — Se prépare aisément par double décomposition entre sel de soude et un sel de cuivre soluble. Ce sel précipité, il est amorphe. On l'obtient cristallin en refroidissant brutalement sa solution saturée dans l'eau bouillante. Il est extrêmement peu soluble dans l'eau, même bouillante.

Analyse

Cu %

Théorie

14.97

Calculé pour $(\bar{A})^2 Cu$

14.22

Sel d'argent $CH^2O^2C^6H^3-CH-\overset{CO^2}{\underset{CH^3}{C}} Ag$ — Par précipitation de l'azotate d'argent par le sel de soude, on obtient de fines aiguilles blanches, insolubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'eau bouillante. Ce sel est anhydre.

Analyse :

Ag

Théorie

35.70

Calculé pour $\bar{A}. Ag$

35.79

L'acide méthyleine dihydroxytropique, possédant un carbone asymétrique dans sa molécule, doit posséder le pouvoir rotatoire. Il est facile de le montrer en opérant comme pour l'acide paraméthoxyhydroxytropique, ou, à-dire, par cristallisation des sels de morphine.

La chose, c'est le sel de morphine de l'acide gauche qui est le moins soluble. Toutefois, jusqu'ici je n'ai pu réussir à obtenir cet acide gauche pur, faute de matière ; j'ai pu constater seulement qu'il doit avoir un pouvoir rotatoire assez élevé, égalant au moins celui de l'acide paraméthoxyhydroxytropique et que les sels de cet acide actif ont un pouvoir faible et inverse, par conséquent doit pour l'acide gauche.

Méthylène dioxyacétophénone $\text{CH}_2\text{O}=\text{C}^{\text{H}^2}_{(1,4)}-\text{CO}-\text{CH}^3_{(3)}$. Aldéhyde et l'acid ^{benzique} bisoxafol oxydés par le mélange chromique donnent l'autone $\text{CH}_2\text{O}=\text{C}^{\text{H}^3}-\text{CO}-\text{CH}^3$.

L'opération conduite, comme il a été indiqué, pour le paraméthoxyacétophénone ne donne pas de bons résultats. On réussit mieux en opérant comme suit:

On dissout 30g de bichromate de potassium dans 200 cc. d'eau, on ajoute 15g. d'acid sulfurique et on laisse refroidir complètement. On ajoute alors 5g. d'aldéhyde méthylène dioxyhydratophénique. La réaction, comme au préalable, la liqueur brunit et se chauffe. On agite très fréquemment pendant 1 heure, puis on laisse en repos pendant 12 heures. La liqueur est ensuite épuisée à l'éther. Le dernier boud à l'eau puis à l'eau additionnée d'une petite quantité de carbonate de soude, et finalement évaporée, abandonne comme résidu le méthylène dioxyacétophénone. Rendement 50%.

Il peut arriver qu'une petite quantité d'aldéhyde non attaqué reste mélangé au résidu, on le sépare en le combinant au bisulfite de soude et dissolvant par l'eau chaude la combinaison formée.

On achève la purification de l'autone par cristallisation dans l'éther.

Analyses:

	Trouvé	Calculé
C	66.02	65.85
H	4.93	4.88

Cet autone a été obtenu par ébullition de la paracétoïne avec une solution de potasse (Jobst, Hesse, Liebig's Annalen, 199, p. 35) et par oxydation de la proto-catéine par le permanganate de potassium (Cannizzaro, Silber, Berichte, XXIV, 2989).

Il fond à 87-88°.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme; l'eau bouillante le dissout un peu.

Il ne se combine pas au bisulfite de soude.

Acide méthylène dioxyphtinglyglyoxylique $\text{CH}^{\text{(3,4)}}\text{O}^2-\text{C}^{\text{(4)}}\text{H}^3-\text{CO}-\text{CO}^2\text{H}$

Cet acide obtenu par oxydation du méthylène dioxyphténone, par le même procédé que m'a servi à préparer le ~~paraméthoxyphénol~~ l'acide paraméthoxyphinglyglyoxylique à l'aide du paraméthoxyphénol.

L'éthage par l'eau de baryte, en présence de phthaléine m'a donné comme équivalent 194.2 (théor. = 194)

Cet acide a été obtenu par Ciamicy et Silber dans l'action du permanganate de potasse alcalin sur bisosafol (Berichte XXIII, p. 1161)

^{Il cristallise en aiguilles jaunes fondant à 147°.}
Il est un peu soluble à froid (1 g. 2) environ % à t = 17°. Très soluble à chaud; très soluble également dans l'alcool et l'éther

Sur propriétés signalées par Ciamicy et Silber j'ajoute ce qui suit:

Le sel de baryte est peu soluble.
La solution aqueuse ^{de l'acide} saturée à froid précipite abondamment par le réactif Denigès (dépôt très abondant dans excès de SO^2H^2)

Elle précipite par l'acétate neutre de plomb

" par l'azotate ammoniac

" par l'azotate d'argent.

Toutes ces propriétés rappellent celles de l'acide paraméthoxyphinglyglyoxylique.

La précipitation de l'azotate d'argent est une propriété qui paraît assez spéciale aux acides de cette forme $\text{R}-\text{CO}-\text{CO}^2\text{H}$ et qui peut être utilisée avantageusement ^{pour séparer les acides} dans un mélange d'acides organiques; peu d'entre eux, en effet, possèdent la propriété de précipiter l'azotate d'argent sans avoir au préalable, été neutralisés par un alkali.

Il faut remarquer toutefois que cette précipitation n'est pas totale, elle est limitée par l'acide azotique mis en liberté; mais cependant elle se fait pour la plus grande partie, dans le cas de la précipitation du sel d'argent $\text{CH}^{\text{(3,4)}}\text{O}^2-\text{C}^{\text{(4)}}\text{H}^3-\text{CO}-\text{CO}^2\text{Ag}$.

Chapitre II.

Oxydation de l'Isométhyleugénol.

aldehyde diméthoxyhydratropique
 $(\text{CH}^3\text{O})^2 = \text{CH}^2 - \text{CH} - \text{CH}^3$
 J'ai déjà fait remarquer que l'action de I et H_2O sur la chaîne propylique ne s'exerce normalement que lorsque le noyau benzénique ne renferme ni fonction phénol libre, ni fonction amine libre. Il suit de là que l'isoeugénol que j'avais choisi, comme autre sujet d'étude, ne m'a pas donné de bons résultats, j'ai dû oblige de méthylé la fonction phénol libre qu'il contient, et c'est sur l'isométhyleugénol que j'ai ensuite ~~étudié~~ continué l'étude de la réaction qui nous occupe.

L'isométhyleugénol donne dans ces conditions l'aldehyde diméthoxyhydratropique. $(\text{CH}^3\text{O})^2 = \text{C}^6\text{H}^3 - \text{CH} - \text{CH}^3$
 $(3.4) \quad (1)$

La préparation s'effectue comme celle de l'aldehyde dérivé de l'isoeugénol, sans aucun changement.

Pour la purification, on ne peut songer à faire cristalliser la combinaison bisulfite car elle est extrêmement soluble dans l'eau. On se borne à répéter la dissolution dans l'aldehyde dans le bisulfite de soude et la se mise en liberté par le carbonate de soude; on arrive ainsi, avec un peu plus de peine, mais encore aisément, à obtenir l'aldehyde suffisamment pur pour permettre sa cristallisation.

On achève alors la purification par cristallisation dans l'éther acétal bouillant.

A propos de la décomposition de la combinaison bisulfite de l'aldehyde diméthoxyhydratropique par le carbonate de soude, je place une observation assez importante, qui du reste, intéresse les autres aldehydes déjà étudiés, quoiqu'à un degré moindre.

Pour separer l'aldehyde combiné au bisulfite de soude, il suffit de faire bouillir ^{pendant deux heures} la solution avec une excès de carbonate de soude, en opérant au réfrigérant à reflux. J'ai avant de suivre ce procédé, je me contentais d'ajouter le carbonate de soude à la solution chaude de la combinaison bisulfiteuse, puis je laissais refroidir. Or, on observe, dans ce dernier cas qu'une partie de l'aldehyde libéré se redissout pendant le refroidissement. Avec l'aldehyde diméthoxyhydratropique la quantité qui peut ainsi se redissoudre est très notable.

On peut expliquer ce fait en supposant que le carbonate de soude et la combinaison bisulfiteuse réagissent en donnant du bisulfite libre, du bicarbonate de soude, et du sulfite neutre; par refroidissement la réaction inverse se produit et l'aldehyde se redissout. Ce qui semble plaider en faveur de cette explication, ce sont les expériences suivantes :

On ajoute d'une part 4gr. 50 g. d'aldehyde diméthoxyhydratropique à une solution de 2gr. sulfite neutre de sodium dans 20 cc d'eau; d'autre part, 0,50 du même aldehyde à une solution de 2g. bicarbonate de sodium dans 40 cc d'eau. Dans les 2 solutions, l'aldehyde reste intact, quelque soit la durée du contact, il n'y a aucune action dissolvante. Si alors, on les mélange, on voit peu à peu l'aldehyde disparaître et se dissoudre en totalité: $CO^2H + SO^2Na + \bar{A} = \bar{A} SO^2NaH + CO^2Na$
En portant cette solution à 100°, elle se trouble; si on ne prolonge pas l'ébullition de la température, elle se clarifie par refroidissement. En maintenant l'ébullition pendant un temps suffisant 1/2 h. au th. le bicarbonate est complètement transformé en carbonate; il ne reste plus alors qu'un mélange de carbonate neutre, de sulfite n. et d'aldehyde et par suite la formation du bisulfite et la redissolution de l'aldehyde ne sont plus possibles.

Propriétés. L'aldéhyde diméthoxyhydropyrique est cristallin, il fond à 44°. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu soluble dans l'éther de pétrole froid, plus soluble à chaud.

Analyse :

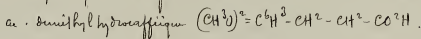
C	%
H	%

Oxyd' par l'oxyde d'argent en liq. alcalin il donne l'acide correspondant $(CH_3)_2 = C^6H^3 - CH - \frac{CO^2H}{CH^3}$

Par le mélange chromique, on obtient l'autone $(CH_3)_2 = C^6H^3 - CO - CH^3$
Son oxime se prépare comme ceux des aldéhydes précédents ; il fond à 77°.

Acide diméthoxyhydratropique $(CH^3O)^2 = C^6H^3 \cdot CH - \overset{CO^2H}{CH^3} + H^2O$.

Cet acide est isomère de l'acide diméthylhydrocafféique, dont il ne diffère que par la forme de la chaîne latérale.



Il s'obtient au moyen de l'aldéhyde correspondant, par oxydation, au moyen de l'oxyde d'argent en milieu alcalin. Le produit a été décrit pour l'acide prométhoxyhydratropique; il suffit de modifier les proportions d'après les poids moléculaires de l'aldéhyde diméthoxyhydratropique.

Analyse:

L'acide cristallisé avec une molécule d'eau qu'il perd dans l'acide sulfurique

H^2O	%	Trouvé	Calcul pour $\bar{A} \cdot H^2O$
		7.88	7.89

Le dosage du C et H a été effectué sur le sel cristallisé riche à l'air libre

C	%	Trouvé	Calcul pour $\bar{A} \cdot H^2O$
		57.66	57.89
H	%		
		7.31	7.02

Le titrage à l'aide de baryte, en présence d'ophtalmine, effectué sur le sel hydraté a donné 228.9 (Théorie 228)

Propriétés. — Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante; très soluble dans l'alcool et l'éther.

Il fond à 60° lorsqu'il est hydraté ($1 H^2O$).

Anhydre, c.-à-d. après évaporation dans le vide sulfurique, il fond vers 92° et ne cristallise pas après fusion si on le maintient dans le vide sulfurique, même après amorçage avec acide hydraté. Mais si on expose cet acide fondu à l'air humide, il cristallise lentement au fur et à mesure qu'il reprend son eau de cristallisation.

Les sels de cet acide sont en général plus solubles dans l'eau que ceux des acides p-méthoxyhydratropique et méthyl-dioxyhydratropique étudiés précédemment.

La solut. de l'acide à $1/100$, saturée par le soude précipite par l'azotate mercurique, ppt. soluble dans l'eau d'arg. d. mercurique ne précipite pas par l'acétate n. de plomb.
 " " " par le sous ac. de plomb.
 " " " par l'azotate d'argent
 " " " par le sulfate de cuivre

La solution à $1/50$:

précipite par l'azotate d'argent, par l'acétate n. de plomb,
 " par le sulfate de cuivre

La solution à $1/10$

précipite en outre au bout de qq. temps et par agitation par le sulfate de zinc, le ppt. se cristallise.

Sel de Soude $-(CH_3O)_2C^2H^3-CH-\underset{CH_3}{CO^2Na}$. - On dissout l'acide dans une solution de carbonate de soude, on évapore à l'écume, on reprend par l'alcool absolu pour séparer le carb. de soude en excès. Après évaporation de l'alcool, on fait recristalliser dans l'eau; on peut aussi précipiter le solut. alcool. par l'éther.

On obtient dans les deux cas un sel anhydre

Analyse:

No	%	Théor.		Théor pour \bar{A} . Na
		I	II	
		9.90	9.91	9.91

Acide ~~di~~ dioxhydratropique $(OH)_{(3,4)}^2 = C^4H^3 - CH - \overset{OH}{CH^3}$ -

On l'obtient par démethylation de son éther diéthyle, qui est l'acide précédemment étudié; l'est isomère de l'acide hydrocaphéique.

Dans un petit ballon on mélange:

Acide diméthoxyhydratropique	2gr
suc. isohydrique	10cc ³
Iode	10gr
Phosphore rouge	2gr

On chauffe doucement pour commencer la réaction; lorsque l'effervescence est calmée, on continue à chauffer au B.M. bouill. pendant $\frac{1}{2}$ h. à $\frac{3}{4}$ d'heure. On ajoute alors 20cc³ d'eau, ^{ou plus} et on agit avec du lither dans une ampoule à décantation.

La couche éthérée est lavée d'abord avec un peu d'eau, puis avec un peu d'eau additionnée d'un peu de bisulfite de soude pour saturer l'acide libre. Quand elle est devenue incolore, on la jette à l'air libre. Elle abandonne un résidu sirupeux qui se cristallise parfois qu'au bout d'un temps très long.

La très grande solubilité de l'acide dioxhydratropique dans l'eau rend son extraction par l'éther très longue.

Propriétés - Cet acide est très soluble dans l'eau, où il ne cristallise que très lentement; il est très soluble aussi dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole.

^{Il fonde à 97°} Il doit à ses deux fonctions phénol des propriétés réductrices très énergiques; il s'oxyde en effet avec la plus grande facilité.

La solution aqueuse donne avec le perchloreux de fer une coloration rose foncé qui devient ensuite brune. Elle réduit immédiatement le persulfate d'argent à froid; elle ne précipite pas le persulfate mercurique à froid, mais elle le réduit à chaud. Elle précipite l'acétate neutre de plomb.

Lorsqu'on ajoute un excès d'alcali à sa solution aqueuse, elle

l'oxyde aussitôt et pour une couleur rouge aragon qui rappelle
elle ~~que donne~~ la solution d'acide gallique dans les mêmes conditions.

Diméthoxyacétophénone $(CH^3O)^2 = C^6H^3 - CO - CH^3$. - L'aldéhyde
et l'acide diméthoxyhydratophique oxydés par le mélange chromique
donnent le diméthoxyacétophénone ; l'opération se fait ~~comme~~ ^{à l'ordinaire}

^{procédé indiqué} pour l'oxydation de l'aldéhyde méthylène dioxyhydratophique

Ce corps a déjà été signalé (Neitzel, Berichte XXIV, p. 2864)

J'ai constaté son identité avec le corps signalé par Neitzel.
Il ne se combine pas au bisulfite de soude.

Acide diméthoxyphénylglglyoxylique $(CH^3O)^2 = C^6H^3 - CO - CO^2H$.
L'autone précédent, traité comme il a été indiqué pour la
préparation de l'acide méthoxyphénylglglyoxylique, a donné l'acide
diméthoxyphénylglglyoxylique.

Et l'acide ainsi obtenu est identique à celui obtenu
par Ciamician et Silber dans l'action du permanganate de
potassium alcalin sur l'isométhylengind (Berichte XXIII, p. 1166)

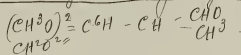
Je n'en ai pas étudié spécialement.

Chapitre III

70

Oxydation de l'Issapinol.

Aldéhyde diméthoxy-méthylène-dioxy-hydratoxyrique



L'issapinol traité par l'iodure et l'oxyde jaune de mercure donne l'aldéhyde correspondant, par $(\text{CH}^3\text{O})^2 \text{C}^6\text{H}^3 - \text{CH} - \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$

Je crois inutile de répéter les détails de l'opération qui se fait en suivant les indications données à l'aldéhyde méthylène-dioxyhydratoxyrique.

Propriétés. - Cet aldéhyde possède la réaction générale des aldéhydes étudiés précédemment.

C'est un liquide incolore, visqueux à froid; en chauffant à chaud des vapeurs piquantes, entraînables à la vapeur d'eau. Il bout vers 30°.

La densité à 15° est $D = 1.246$.

La combinaison bisulfiteuse est only soluble dans l'eau, moins cependant que la combinaison bisulfiteuse de l'aldéhyde diméthoxyhydratoxyrique: 1 gr. se dissout bien dans 5 gr. d'eau à 22°.

Oxydé par l'oxyde d'argent alcalin il donne l'acide correspondant.

Oxydé par le mélange chromique, il donne l'acétone $(\text{CH}^3\text{O})^2 \cdot \text{CH}^2\text{O}^2 \equiv \text{C}^6\text{H} - \text{CO} - \text{CH}^3$.

71

Acide diméthoxy-nuthylène dioxyhydratropique $(CH_3O)_2 = C^4H - CH - CH^3$
 CH_2O

La préparation de cet acide se fait en partant de l'aldéhyde précité, en suivant les indications générales, données pour l'acide paraméthoxyhydratropique.

L'acide isolé et purifié par cristallisation dans l'eau bouillante. Il fond à 97° ; il est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

La solution aqueuse de l'acide $\frac{1}{2}\%$ exactement neutralisée par la soude

précipite par l'azotate d'argent, le ppté se redissout à l'ébullition

" par le sulfate de cuivre

" par l'acét. n. de plomb

" par l'azotate mercuriel

" par le perchlorure de fer, le ppté se redissout à chaud et donnant une liqueur rouge-brun.

La solution aqueuse à $\frac{1}{10}\%$

précipite, en outre par sulfate de zinc, ppté amorphe

" - par chlorure de calcium, le ppté apparaît brutalement et peu après, en froissant les parois avec une agitation.

Sel de soude $A.Na + 3H_2O$. - Par saturation exacte de l'acide par la soude pure et évaporation à l'air libre.

Il cristallise avec 3 mol. d'eau qu'il perd à 11° .

Analyses

Trouvée

calculé $A.Na.3H_2O$

H₂O

16.80

16.36

Na

6.94

6.97

Diméthoxy-nuthylène dioxy autophénone $(CH_3O)_2 = C^4H - CO - CH^3$
 CH_2O

Ce composé n'avait pas été signalé jusqu'ici.

Il se obtient comme les dérivés analogues, dont il a été parlé précédemment, par oxydation de l'aldéhyde correspondant au moyen du mélange chromique. On suit exactement les

indications données pour la préparation de diméthoxyacétophénone.

Il fond à 90°

Il est insoluble dans l'eau froide, ^{un peu} soluble dans l'eau bouillante d'où il cristallise en longues aiguilles incolores.

Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

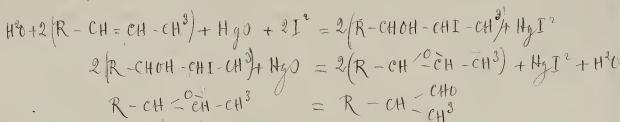
Oxydé par le permanganate de potassium en milieu chaud (voir ac. paraméthoxyphénylglucosylique), il donne l'acide arboïque correspondant $(CH_3O)_2C \cdot CO^2H \equiv C^6H-CO-CO^2H$, que j'ai identifié avec l'acide ^{arboïque} obtenu par l'action du permang. de K sur l'isocaprol.

Conclusions.

I

1°. - La réaction principale qui fait la base de ce travail, c'est l'action de brome et d'oxyde de mercure sur les composés cycliques à chaîne latérale propargylique. J'ai montré que cette réaction constitue un procédé général de préparation d'aldéhydes, contenant 1 atome d'oxygène de plus que le composé propargylique.

Le processus de la réaction est expliqué par les ~~réactions~~ ^{équations} suivantes :



La réaction est générale, et ne comporte d'exception que pour les corps contenant dans le noyau benzénique, un ou plusieurs groupements phénol ou amine libres.

2°. - La même réaction appliquée aux composés allyliques, $\text{R}-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{CH}^2$, donne également dans une première phase, un composé d'addition du brome et de l'iode ; mais un excès de HgO ne détruit pas ce composé et il n'y a pas formation d'aldéhyde.

Même lorsqu'on ~~lève~~ ^{utilise} le brome par le azotate d'argent, il n'y a pas formation d'aldéhyde.

3°. - Le styrène $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}^2$, qu'on aurait pu supposer fournir une réaction tout-à-fait analogue aux composés allyliques $(\text{R}-\text{CH}^2-\text{CH}=\text{CH}^2)$, n'a donné la forme double du groupement $-\text{CH}=\text{CH}^2$, seul intéressé dans

la réaction, se comporte différemment des composés allyliques, et aussi, différemment des composés propargyliques.

Il donne, comme eux tous, un produit d'addition de brome hypoiodé. Mais ce produit d'addition ne se décompose pas par H_2O (différence avec les composés propargyliques) et lorsqu'on le décompose par l'azotate d'argent, il donne un aldéhyde, $C^6H^5-CH^2-CHO$ (différence avec les composés allyliques).

4°. - Les composés d'addition de brome hypoiodé avec les différents corps cités : styrène, composés propargyliques (vinylol etc), composés allyliques (safrol, etc), présentant entre eux les différences que viennent d'être indiquées, ont cependant une réaction commune assez intéressante; c'est celle qui permet le retour au composé primitif; elle s'effectue avec le zinc et le acide acétique, à l'ébullition,

II

L'action de l'acide et de l'oxyde de mercure sur les composés propargyliques constitue une ^{préliminaire} ~~préliminaire~~ oxydation régulière; il y a fixation d'un atome d'oxygène ^{ou d'un} ~~ou d'un~~ _{prolabile $R-CH-CH^2$}

La transformation, de ces aldéhydes en un acide correspondant, constitue un 2^e terme de cette oxydation.

L'action du mélange chromique sur l'acide ou l'aldéhyde, donne un acide $R-CO-CH^2$, 3^e terme d'oxydation.

Cet acide, oxydé par le permanganate de potassium en liqueur alcaline, fournit l'acide - acide $R-CO-CO^2H$

Enfin, ce dernier, traité par le permanganate de potassium en liqueur acide conduit à l'acide $R-CO^2H$, 4^e terme ultime d'oxydation de la chaîne latérale propargylique.

de sorte que pour chaque composé à chaîne propargylique, on a la série d'oxydations indiquées par le tableau suivant, dans lequel chaque terme est fourni par le précédent sous l'action des agents oxydants indiqués en regard.

	$R - CH = CH - CH^3$
oxyd' par HgO et I	$R - CH = \overset{CHO}{\underset{CH^3}{ }} - CH^3$
" par H^2O alcaliz	$R - CH = \overset{CO^2H}{\underset{CH^3}{ }} - CH^3$
" par mélange chromique	$R - CO - CH^3$
" par MnO^4K alcalin	$R - CO - CO^2H$
" par MnO^4K acide	$R - CO^2H$

J'ai vérifié que cette suite régulière de réactions est fournie par l'anéthol, l'isosafran, l'isométhylengérol, l'isopropyl, on peut donc la dire caractéristique des composés à chaîne propargylique.

Il est à remarquer que le rendement de ces diverses oxydations, n'est jamais inférieur à 50%, et souvent très voisin du rendement théorique.

III

En cours des recherches ~~récentes~~^{précédentes} pour établir la formule de constitution des aldéhydes que obtiens par l'action de I et H_2O sur le composés propargyliques, j'ai eu l'occasion de relever quelques erreurs, que, ayant passé inaperçues jusqu'à présent, avaient pris place dans la littérature scientifique.

L'acide phlorétique avait jusqu'à présent été considéré comme différent de l'acide hydropropyrocainique. J'ai montré par des preuves nombreuses qu'ils sont absolument identiques, et que la formule attribuée avec ⁽¹⁹⁾ ₍₁₉₎ $CH_3 - CH = CH - CO^2H$ est la formule

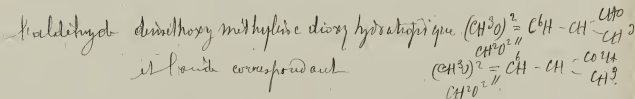
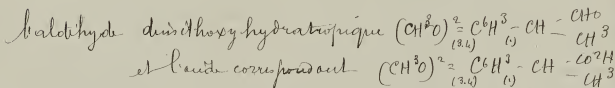
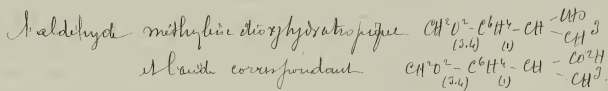
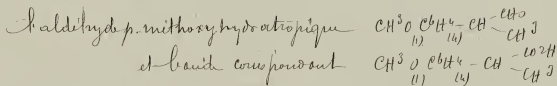
raisons à haut hydroparacoumarique doit aussi représenter l'acide phlorétigue.

Comme conséquence de ce fait, la pureté synthétique de l'acide phlorétigue par Grunier, à partir de l'acide atropique, n'est pas exacte. Ce savant a obtenu ainsi, non pas l'acide phlorétigue, mais un acide isomère; j'ai établi nettement le fait voir, par de nombreux exemples, que ces deux acides sont différents.

J'ai ainsi, écarté la seule objection que l'on opposait à l'identification de l'acide phlorétigue et de l'acide hydroparacoumarique; en même temps, j'ai fixé la formule de constitution des aldéhydes et des acides dérivés des composés propétyliques.

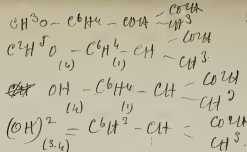
IV

Les composés nouveaux les plus importants obtenus au cours de ce travail sont :



Je signale ainsi quelques autres acides intéressants dérivés de ceux-ci :

l'acide p. méthoxy lactique
 l'acide p. éthoxy hydratopique
 l'acide para oxyhydratopique
 l'acide dioxyhydratopique
 enfin un certain nombre d'als et quelques dérivés
 bromés et iodés de ces acides.



J'ai eu aussi l'occasion de préparer par de nouvelles
 méthodes des corps déjà connus :

les citons de formule générale $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}^3$
 et les acides - autones $\text{R}-\text{CO}-\text{CO}^2\text{H}$

Tous les corps ^{de ces deux séries} ~~avaient~~ déjà été signalés sauf, l'autone
 $(\text{CH}^3\text{O})^2 = \text{CH}-\text{CO}-\text{CH}^3$, dérivé du bisapniol. Je ne les
 ai donc que peu étudiés ; cependant j'ai ajouté quelques
 faits intéressants à l'histoire de quelques-uns des acides
 $\text{R}-\text{CO}-\text{CO}^2\text{H}$.



H. Bouga
 47, quai de la Tourneville
 Paris.